PHYSICS LIBRARY

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND 53.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND 53.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT NEUNUNDACHTZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

NEBST ELF FIGURENTAFELN.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Digitized by Google

65791

Digitized by Google

Inhalt.

Neue Folge. Band 53.

Neuntes Heft.

		Seite
1.	W. Hallwachs. Ueber Lichtbrechung und Dichte verdünnter Lösungen	1
2.	F. Kohlrausch und W. Hallwachs. Ueber die Dichtigkeit verdünnter wässeriger Lösungen	14
3.	W. Voigt. Beobachtungen über die Festigkeit bei homogener Deformation	43
4.	W. Nernst. Ueber die mit der Vermischung concentrirter Lösungen verbundene Aenderung der freien Energie	57
5.	P. Drude. Ueber die elliptische Polarisation des an durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes	69
6.	H. Ruoss. Die Bedeutung der Kraftlinien und Niveauflächen für die Optik	77
7.	L. Graetz und L. Fomm. Ueber die Bewegung dielectrischer Körper im homogenen electrostatischen Feld	85
8.	L. Arons. Ueber Dielectricitätsconstanten fester und optische Brechungsexponenten geschmolzener Salze	95
9.	K. Schreber. Zur Theorie des Capillarelectrometers	109
10.	H. v. Helmholtz. Folgerungen aus Maxwell's Theorie über die Bewegung des reinen Aethers	135
11.	H. Ebert. Ueber langandauernde electrische Schwingungen und ihre Wirkungen	144
12.	L. Zehnder. Messungen mit Strahlen electrischer Kraft (Prisma und Beugungsgitter)	162
13.	W. Donle. Versuche zur Verminderung der Länge electrischer Wellen am Lecher'schen Drahte	178
14.	G. W. A. Kahlbaum. Selbstthätige stetig wirkende Quecksilberluftpumpe nach dem Sprengel'schen System	199

Geschlossen am 15. Juli 1894.

Zehntes Heft.

1.	F. Kohlrausch u. A. Heydweiller. Ueber reines Wasser	209
2.	C. Fromme. Magnetische Experimentaluntersuchungen	236
3.	H. Rubens. Prüfung der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformel	267

Digitized by Google

Seite

4. F. Paschen. Bolometrische Arbeiten 287
5. F. Paschen. Ueber die Dispersion des Fluorits im Ultraroth 301
6. F. Paschen. Die genauen Wellenlängen der Banden des ultrarothen Kohlensäure- und Wasserspectrums 334
7. F. Paschen. Ueber die Dispersion des Steinsalzes im Ultraroth 337
8. M. Toepler. Bestimmung der Volumänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen. 343
9. E. Riecke. Der Satz vom thermodynamischen Potential beim Gleichgewichte eines heterogenen Systems mit Anwendung auf die Theorie von van der Waals und das Gesetz des Siedepunktes 379
10. Harry C. Jones. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels durch Electrolyte 392
11. N. Schiller. Ueber die durch einen äusseren Druck verursachte isothermische Aenderung der Spannkraft gesättigten Dampfes 396

Geschlossen am 10. August 1894.

Elftes Heft.

1. C. Christiansen. Experimentale Untersuchungen über den Ursprung der Reibungselectricität 401
2. N. Schiller. Ueber die von der Variation electrostatischer Energie abgeleiteten electrischen ponderomotorischen Kräfte . 432
3. A. Hagenbach. Ueber Thermoelemente aus Metallen und Salzlösungen 447
4. H. Nagaoka. Vertheilung der Magnetisirung in Nickeldraht bei gleichzeitiger Wirkung von Longitudinalzug und Torsion . 481
5. H. Nagaoka. Längenänderungen von Eisen-, Nickel- und Kobaltovoiden durch Magnetisirung 487
6. A. Heydweiller. Ueber die Bestimmung von Inductionscoefficienten mit dem Telephon. 499
7. L. Zehnder. Ueber elliptisch polarisirte Strahlen electrischer Kraft und über die electrische Resonanz 505
8. E. H. Barton. Interferenzerscheinungen electrischer Drahtwellen, analog den Newton'schen Ringen. 513
9. A. Garbasso u. E. Aschkinass. Ueber Brechung und Dispersion der Strahlen electrischer Kraft 534
10. H. Th. Simon. Ueber Dispersion ultravioletter Strahlen . . 542
11. R. De Muynck. Ueber die Brechungsexponenten von wässerigen Cadmiumsalzlösungen 559
12. E. Riecke. Zur Lehre von der Quellung. 564

Geschlossen am 15. September 1894.

Digitized by Google

Zwölftes Heft.

Seite

1. G. Quincke. Ueber freiwillige Bildung von hohlen Blasen, Schaum und Myelinformen durch ölsaure Alkalien und verwandte Erscheinungen, besonders des Protoplasmas. 593
2. P. Volkmann. Ueber die Messung der Oberflächenspannung des Wassers in Capillarröhren aus verschiedenen Gläsern . . 633
3. P. Volkmann. Bemerkungen zu meinen beiden Arbeiten über Capillarität aus den Jahren 1880 und 1882 664
4. E. Kaiser. Das Zusammenfliessen zweier Flüssigkeitsmassen 667
5. O. Wiedeburg. Das Gibbs'sche Paradoxon 684
6. F. Streintz. Ueber die thermochemischen Vorgänge im Secundärelemente. 698
7. I. Klemenčič. Ueber die Magnetisirung von Eisen- und Nickeldraht durch schnelle electrische Schwingungen 707
8. P. Drude. Zum Studium des electrischen Resonators . . . 721
9. K. E. F. Schmidt. Erwiderung auf die Notiz des Hrn. Drude: „Ueber die elliptische Polarisation“ 769
10. O. Prerauer. Ueber die Messung des Selbstpotentials gerader Drähte 772

Geschlossen am 15. October 1894.

Dreizehntes Heft.

1. A. König. Ein neues Spectrophotometer 785
2. E. Köttgen. Untersuchung der spectralen Zusammensetzung verschiedener Lichtquellen. 793
3. F. Paschen. Die Dispersion des Fluorits und die Ketteler'sche Theorie der Dispersion 812
4. E. Ketteler. Ist es möglich, die Erscheinungen der Dispersion des Lichtes künstlich nachzubilden? Theorie der gegenseitigen Beeinflussung von Pendel und Luft 823
5. G. Jaumann. Zur Kenntniss des Ablaufes der Lichtemission 832
6. P. Drude. Bemerkungen zu der Arbeit von W. Wernicke: „Ueber die Phasenänderungen bei der Reflexion des Lichtes an dünnen Schichten“ 841
7. G. Meyer. Capillarelectrometer und Tropfelectroden . . . 845
8. K. Noll. Thermoelectricität chemisch reiner Metalle. . . . 874
9. J. B. Henderson. Einfluss der Magnetisirung und der Temperatur auf die electrische Leitfähigkeit des Wismuths 912
10. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt. Ueber Bildung von Ozon unter dem Einflusse von electrischen Oscillationen 924
11. M. Wien. Ueber die Berechnung und Messung kleiner Selbstpotentiale. 928
12. L. Boltzmann. Ueber die Bestimmung der absoluten Temperatur 948
13. L. Boltzmann. Ueber den Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsvertheilungsgesetzes unter Gasmolecülen . . . 955

Seite

14. L. Boltzmann. Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variabeln Diffusionscoefficienten 959
15. A. Mahlke. Ueber die Beziehung hochgradiger Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas 59III auf das Luftthermometer zwischen 300 und 500 Grad 965
16. F. Auerbach. Ueber die Härte- und Elasticitätsverhältnisse des Glases 1000
17. K. Schering u. C. Zeissig. Neue photographische Registrirmethode für die Zeit und den Stand von Magneten in Magnetometern und Galvanometern 1039
18. I. Klemenčič. Ueber die Selbstinduction in Eisendrähten . 1053
19. Th. Lohnstein. Zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten; Bemerkungen zu der Arbeit von Hrn. Quincke 1062
20. E. Fraas. Ueber Elasticität von Gelatinelösungen 1074

Berichtigungen 1092

Geschlossen am 15. November 1894.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. Ebert Fig. 1—5. — Voigt Fig. 6—8. — Kahlbaum Fig. 9.
„ II. Rubens Fig. 1—2. — Riecke Fig. 3.
„ III. Paschen Fig. 1—6.
„ IIIa. Toepler Fig. 1—10.
„ IV. Hagenbach Fig. 1—9.
„ V. Nagaoka Fig. 1—9.
„ VI. Barton Fig. 1—10.
„ VII. Simon.
„ VIII. Quincke A Fig 1—27. — Drude B Fig. 1—13.
„ IX. Else Köttgen Fig. 1—3. — Paschen Fig. 4. — Noll Fig. 5—7. — Auerbach Fig. 8—9.
„ X. Henderson Fig. 3—8.

1894. ANNALEN № 9.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 53.

1. *Ueber Lichtbrechung und Dichte verdünnter Lösungen; von W. Hallwachs.*

In einer früheren Abhandlung[1]) behandelte ich den optischen Theil einer Untersuchung, deren Hauptziel war, zu ermitteln, ob die z. B. aus dem electrischen Leitungsvermögen folgenden Constitutionsänderungen, welche beim Verdünnen wässriger Lösungen eintreten, auch auf die Lichtgeschwindigkeit in denselben einen directen Einfluss gewinnen. Zur Entscheidung dieser Frage ist ausser der Kenntniss der Brechungsdifferenzen, welche in jener Arbeit für eine Reihe von Lösungen bis zu erheblichen Verdünnungen mittelst des Interferentialrefractors ermittelt worden waren, auch diejenige der Dichteunterschiede der verdünnten Lösungen gegen Wasser erforderlich. Die letzteren sind inzwischen von F. Kohlrausch in Gemeinschaft mit mir ermittelt und veröffentlicht worden.[2]) Mit Hülfe der beiden genannten Grössen lässt sich das Brechungsvermögen der im Wasser gelösten Substanzen berechnen, eine Grösse, deren Werth in erster, ziemlich weit gehender Annäherung von den Dichteänderungen unberührt bleibt, dagegen durch constitutive Aenderungen beeinflusst wird.

Für die moleculare Brechungsdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel hatte sich in der früheren Arbeit eine in vielen Fällen bedeutende Zunahme mit der Verdünnung gezeigt. Im Folgenden soll untersucht werden, inwieweit diese Zunahme von dem Gang der Dichte bei wachsender Verdünnung bedingt wird. Es wird sich ergeben, dass sie sich nahezu vollständig

1) W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1892. Nr. 9; Wied. Ann. **47**. p. 380. 1892.

2) F. Kohlrausch und W. Hallwachs, Göttinger Nachr. 1893. p. 350; Wied. Ann. **50**. 118. 1893. Eine eingehendere Darstellung vgl. in der folgenden Abhandlung dieses Heftes (Wied. Ann. **53**. p. 14. 1894).

durch die Dichteänderungen erklärt: dass die letztern die obengenannten Constitutionsänderungen wiederspiegeln, während das Brechungsvermögen von ihnen einen Einfluss von sicher deutbarer Grösse nicht erleidet. [1])

1. Berechnungsweise der Brechungsconstanten.

Die Formel für das Brechungsvermögen R der gelösten Substanz lautet, wenn wir zunächst die $(n-1)/d$ Formel ins Auge fassen:

$$R = \frac{n-1}{d}\,\frac{100}{p} - \frac{n_0-1}{d_0}\,\frac{100-p}{p}, \tag{1}$$

wo

n und n_0 den Brechungsexponenten } der Lösung und
d und d_0 die Dichte } des Wassers,
p den Procentgehalt der Lösung bedeuten.

Diese Formel lässt den Einfluss der Fehler der Beobachtungsgrössen auf den Werth von R nicht einfach übersehen, sie verlangt ferner eine sehr genaue Ausrechnung der beiden Glieder, weil von deren Differenz das Resultat geliefert wird. Zur Berechnung von R ist ferner nur die scharfe Kenntniss der Differenzen $n - n_0$ und $d - d_0$ erforderlich, während für d_0 und n_0, welche Grössen noch in den Werth von R eingehen, keine so weitgehenden Forderungen an die Genauigkeit gestellt werden müssen. Jene Differenzen aber sind es, welche eine sehr scharfe experimentelle Bestimmung zulassen: sie müssen daher direct in die Formel eingeführt werden.

Zu diesem Zweck werde der Ausdruck (1) auf gemeinsamen Nenner gebracht und dann

$$\Delta n = n - n_0 \quad \text{und} \quad \Delta d = d - d_0$$

eingeführt. Dabei ergiebt sich:

$$R = 100\left[\frac{\Delta n}{p\,d} + (n_0 - 1)\left(\frac{1}{100\,d_0} - \frac{\Delta d}{p\,d\,d_0}\right)\right].$$

---

1) Für NaCl-Lösungen war dies Verhalten in einer früheren Arbeit (Wied. Ann. **50.** p. 577. 1893), bereits für ein grösseres Intervall der Verdünnungen nachgewiesen. Auf p. 587 jener Arbeit ist Zeile 3 und 4 von oben statt 8; 192,2; und 2,3 zu setzen: 4; 96,1 und 2,7.

In dieser Gleichung werde $p\,d$ durch den Werth der Verdünnung v (Anzahl Liter auf ein Grammäquivalent A) ersetzt, für welche die Beziehung gilt

$$v = \frac{A}{10\,p\,d}. \tag{2}$$

Es wird dann

$$R\,A = 1000\,v\,\Delta n + (n_0 - 1)\,\varphi, \tag{3}$$

wenn wir zur Abkürzung setzen:

$$\frac{A}{d_0} - 1000\,v\,\frac{\Delta d}{d_0} = \varphi. \tag{4}$$

φ ist das sogenannte Molecularvolumen der gelösten Substanz. Da nämlich die ein Grammäquivalent der Substanz enthaltende Lösungsmenge

$$1000\,v\,d\,\frac{100 - p}{100}$$

g Wasser enthält, so beträgt ihr Volumüberschuss über das Volum des darin enthaltenen, bei derselben Temperatur getrennt gedachten Wassers, das „Molecularvolumen", in $c\,m^3$:

$$\varphi = 1000\,v - \frac{1}{d_0}\,1000\,d\,v\,\frac{100 - p}{100}$$

$$= 10\,d\,p\,\frac{v}{d_0} - 1000\,v\,\frac{\Delta d}{d_0},$$

woraus unter Benutzung von (2) die Formel (4) folgt.

Der Werth von $n_0 - 1$ ist so nahe gleich $\frac{1}{3}$ in den Fällen, auf welche sich diese Untersuchung erstreckt, dass nach der Formel gerechnet werden konnte:

$$R\,A = 1000\,v\,\Delta n + \frac{1}{3}\,\varphi. \tag{I}$$

Die Ermittelung der Molecularrefraction gestaltet sich nach derselben sehr einfach, da die Werthe von $v\,\Delta n$ und φ aus den oben citirten Arbeiten für die untersuchten Lösungen zu entnehmen sind. Aus der bekannten Genauigkeit, mit welcher sie erhalten wurden, ergiebt sich diejenige von R an der Hand von Gleichung (I) sehr einfach. Da $\varphi/3$ in den beobachteten Fällen, so oft es gegen das erste Glied erheblichere Werthe hat, positiv ist, und falls es negativ wird, nur kleine Werthe besitzt, bleibt der procentische Fehler von R von derselben Grössenordnung, wie diejenigen der beiden Summanden.

Da mit wachsender Verdünnung $v\,\Delta n$, wie früher gezeigt, wächst, φ dagegen abnimmt, so ergiebt sich aus Formel I sofort, dass eine Compensation beider Aenderungen stattfinden muss. Wie weit diese geht, wird aus den unten folgenden Tabellen erhellen.

Soll von dem Ausdruck

$$\frac{1}{d}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}$$

für die Berechnung des Brechungsvermögens, welches dann R' heisse, Gebrauch gemacht werden, so führt man die Rechnung am einfachsten auf die Weise, dass man von dem Werth R ausgeht. R'/R ist gleich einer Constanten weniger einer Correction, deren Werth folgendermaassen zu berechnen ist.

Das Brechungsvermögen R' der gelösten Substanz ist:

$$(5)\qquad R' = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d}\,\frac{100}{p} - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\,\frac{1}{d_0}\,\frac{100-p}{p}\,.$$

Behandelt man diese Gleichung in analoger Weise wie die Gleichung (1), so erhält man nach einer leichten, aber etwas umständlichen Rechnung:

$$A\,R' = \frac{n_0+1}{n_0^2+2}\left[1000\,v\,\Delta n\,3\,\frac{n+n_0}{(n_0+1)(n^2+2)} + \frac{\varphi}{3}\right].$$

Wird hier $n = n_0 + \Delta n$ gesetzt und für n_0 in der Klammer sein Zahlenwerth, $\frac{4}{3}$, eingeführt, so lässt sich unter Vernachlässigung von Grössen höherer Ordnung daraus herleiten:

$$A\,R' = \frac{n_0+1}{n_0^2+2}[A\,R - 0{,}09245\,v\,\Delta n - 0{,}30029\,v\,\Delta n^2 + 0{,}2120\,v\,\Delta n^3].$$

Bei der Division durch Gleichung (3), entsteht daraus nach numerischer Auswerthung des Klammerfactors die Gleichung:

$$(\mathrm{II})\quad \frac{R'}{R} = 0{,}617645 - \frac{1000\,v\,\Delta n}{A\,R}\,[0{,}057096 + 0{,}1855\,\Delta n - 0{,}131\,\Delta n^2]^{1}).$$

Falls Δn nicht gerade sehr gross ist, lassen sich die Klammerglieder leicht im Kopf ausrechnen, das letzte derselben braucht kaum berücksichtigt zu werden. Die Grössen $v\,\Delta n$ und $A\,R$ müssen bei der Ermittelung von R sowieso berechnet werden, so dass mit Hülfe der Beziehung (II) die Auswerthung von R' neben R nur wenig Mühe macht, während sie im directen Anschluss an (5) recht zeitraubend ist.

1) Für einen Zuwachs von n_0 um 0,0001 geht der erste Summand um 0,000012 herab, der erste Klammersummand um 0,000017 herauf.

Digitized by Google

2. Ausführung der Berechnung des Brechungsvermögens.

Die Beobachtungen der molecularen Brechungsdifferenz $v\,\Delta n$ und der zur Ermittelung der Molecularvolumina φ erforderlichen Dichtedifferenzen waren unter Anwendung verschiedener Originallösungen und meist verschiedener Temperaturen ausgeführt worden. Die Verdünnungen beider Beobachtungsserien mussten nun auf einander bezogen und die zu den verschiedenen Lösungen gehörigen φ aus den Tabellen interpolirt, sowie von der Temperatur bei der Dichtebeobachtung auf die Temperatur bei der Bestimmung der Brechungsdifferenz reducirt werden.

Das erstere geschah im allgemeinen in der Weise, dass die Dichten der optischen Originallösungen auf die Temperatur der Dichtebeobachtungen reducirt wurden, wozu Ausdehnungscoefficienten von Marignac [1]), Gerlach [2]) und solche eigener Bestimmung dienten. Aus den Tabellen, welche die Dichten und Molecülzahlen der Lösungen geben, liess sich dann für die optische Originallösung die Molecülzahl durch Interpolation, meist graphische, finden. Zur genaueren Ausführung derselben bei grösseren Intervallen dienten Dichtebeobachtungen von Marignac [1]), Gerlach [2]), F. Kohlrausch [3]) und Schütt [4]), auch wurden in einigen Fällen direct aus der Originaldichtelösung mit Pipette und Messkolben Lösungen von nahezu dem Gehalt der optischen Originallösung hergestellt, ihre Dichte bestimmt und mit der der letzteren [5]) verglichen.

Die gefundenen Molecülzahlen m (Grammäquivalente aufs Liter) sind in der folgenden Tabelle mit den von Hrn. Forch und mir früher bestimmten Dichten zusammengestellt. Sie haben gegen früher [5]) kleine Aenderungen erhalten, weil die für zusammengehörige Dichten und Molecülzahlen damals vorhandenen Beobachtungsreihen in dem benutzten Intervall weniger genau waren. Alle Dichten sind auf 18^0 reducirt.

---

1) Marignac, Arch. de Gen. **39.** p. 283. 1870.

2) Gerlach, Spec. Gewichte etc. Freiberg 1859 und Fresenius, Ztschr. Jahrg. **8.** p. 245.

3) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159.** p. 233. 1876.

4) Schütt, Ztschr. f. physikal. Chemie **5.** p. 349. 1890.

5) Hallwachs, Wied. Ann. **47.** p. 387. 1892.

Substanz			$s\frac{18^0}{4^0}$	m_{18^0}	Beobachter
NaCl			1,03920	1,002	Hallwachs
$MgSO^4$			1,02855	0,500	
$ZnSO^4$			1,01483	0,198	
$CuSO^4$			1,01818	0,245	Forch
Na^2CO^3			1,02205	0,430	
HCl			1,01628	0,991	Hallwachs
H^2SO^4			1,0300	0,986	
$C^4H^6O^6$			1,03213	1,001	Forch
$C^2H^4O^2$	Gehalt	Titrieren		0,920	
Zucker	durch	Abwägen		0,1249	Hallwachs

Gegen die frühere Tabelle ergibt die vorstehende, ausser den erwähnten kleinen Aenderungen, für $ZnSO^4$ 6 Proc. und für Weinsäure 7 Proc. andere Molecülzahlen, was sich für $ZnSO^4$ aus früheren Rechenfehlern erklärt. Bei Weinsäure entstanden Zweifel über die Richtigkeit der Titrirung, weshalb das specifische Gewicht der noch vorhandenen optischen Ausgangslösung, aus welcher die titrirte durch vierfache Verdünnung hervorgegangen war, bestimmt und daraus die Molecülzahl ermittelt wurde.

Die übrigen Molecülzahlen der Tabelle zeigen nur Aenderungen, wie sie durch die bessere Kenntniss der zugehörigen Dichten bedingt sind.

Um die zu den verschiedenen Lösungen gehörigen φ zu finden, gelangten Curven zur Anwendung, welche die Werthe $m^{2/3}$ zu Abscissen, die φ zu Ordinaten hatten. Die daraus zu den benutzten m entnommenen Molecularvolumina waren dann noch auf die Temperatur der optischen Beobachtung zu reduciren. Dies geschah nach der Formel:

$$\text{(III)} \qquad \frac{\delta\varphi}{\varphi} = \left[\frac{1000\,v(\alpha-\alpha_0)}{\varphi} + \alpha_0\right]\delta t,$$

wo α und α_0 die Ausdehnungscoefficienten von Lösung und Wasser, t die Temperatur bedeuten.

Aus Formel 4. folgt nämlich:

$$\delta\varphi = -\frac{\delta d_0}{d_0}\varphi - \frac{1000}{d_0}\left[\delta(vd) - \delta(vd_0)\right];$$

nun ist:

$$-\frac{\delta d_0}{d_0} = \alpha_0\delta t; \quad \delta(vd) = 0; \quad \delta(vd_0) = vd_0(\alpha-\alpha_0)\,\delta t.$$

Digitized by Google

Das Einsetzen dieser Werthe in die vorhergehende Formel liefert die Beziehung (III).

Zur Ausführung der Temperaturreduction ist also die Kenntniss von $v(\alpha - \alpha_0)$ erforderlich. Der erste Faktor wächst, der zweite vermindert sich mit wachsender Verdünnung. Um für das Product, welches mit zunehmender Verdünnung wächst, für sehr verdünnte Lösungen brauchbare Werthe zu erhalten, wären eine Reihe besonderer, ziemlich zeitraubender Bestimmungen der Wärmeausdehnung erforderlich gewesen. Es erschien einfacher in den Fällen, wo die Correction einen erheblichen Betrag bekommen hätte, die Dichtebestimmungen für die Temperatur der optischen Beobachtungen auszuführen bez. zu wiederholen. Dies geschah für NaCl, $MgSO^4$, H^2SO^4, $ZnSO_4$ und Na^2CO^3. Dabei wurden die beobachteten Verdünnungen möglichst denen der optischen Versuche angepasst. Die erhaltenen Werthe sind in der folgenden Abhandlung mitgetheilt.[1])

3. Resultate.

a) Genauigkeit.

Um aus den unten mitgetheilten Werthen für R und R' Folgerungen ziehen zu können, ist es erforderlich eine Uebersicht über die Genauigkeit derselben zu geben. Der mittlere Fehler bei den optischen Beobachtungen betrug etwa 0,1 Streifenbreite[2]) (bei der grössten Verdünnung etwas mehr); woraus sich an der Hand der unten folgenden Tabelle die Fehler von $v\Delta n$, des einen Summanden von R (s. Formel I) ergeben. Bei den Dichtebestimmungen ist für die Differenz der Gewichte in Lösung und in Wasser ein mittlerer Fehler von 0,1 bis 0,2 mg anzunehmen; aus den ermittelten Dichtetabellen gehen daraus die Fehler von Δd und dann an der Hand von 5. diejenigen der φ hervor.

Der mittlere Gesammtfehler des Brechungsvermögens variirt mit der Substanz und ausserdem bei jeder mit der Verdünnung. Für die zweitverdünnteste Lösung beträgt der-

---

1) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. **53.** p. 14. 1894. Abschnitt 7.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. **47.** p. 390. 1892.

selbe in Procenten: bei Essigsäure 0,1; Weinsäure 0,16; Zucker 0,35; Schwefelsäure 0,4; Soda 0,45; Salzsäure 0,5; Kochsalz, Bittersalz und Zinkvitriol 0,6. Für die verdünntesten Lösungen würden bei Annahme gleicher Genauigkeit der optischen Beobachtungen die doppelten Fehlerbeträge folgen. Da die Genauigkeit, wie früher[1]) bemerkt, etwas geringer ist, werden die Fehler etwas grösser; die betreffenden Werthe sind wie früher in Klammern gesetzt.

Bei den Dichtebeobachtungen der Sodalösungen zeigte sich bei der ersten Reihe der aus Wachs und Colophonium bestehende Rührerüberzug angegriffen, eine zweite Beobachtungsreihe, mit einem Platinrührer, gab aber auch keine sehr zufriedenstellenden Werthe. Es ist wahrscheinlich, dass auch bei den optischen Beobachtungen analoge Fehlerquellen vorhanden waren, so dass die für diesen Körper berechneten R eine geringere Genauigkeit besitzen, als oben nur unter Berücksichtigung der direkten Beobachtungsfehler der optischen und Dichtebestimmungen angegeben wurde.

b) Zusammenstellung der Resultate.

In der folgenden Uebersicht der Resultate bedeuten, wie seither schon:

v die Verdünnung (Liter. Grammäquivalent),

t die Temperatur,

φ_t das „Molecularvolumen" der gelösten Substanz bei der Temperatur t.

Δn die Brechungsexponentdifferenz von Lösung und Wasser für Natriumlicht,

A das Aequivalentgewicht,

R und R' die Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{1}{d}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}$ des gelösten Körpers,

α das Verhältniss des molecularen Leitungsvermögens der Lösung zu dem bei unendlicher Verdünnung.[2])

---

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. **47.** p. 390. 1892.

2) Nach F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** p. 161. 1885, und für Essigsäure und Weinsäure nach W. Ostwald, Abh. d. sächs. Akademie. p. 95. 1889.

Digitized by Google

Essigsäure 15,8°; $A = 60{,}00$.

v	$\frac{1}{3}\varphi_{18°}$	t	$\frac{1}{3}\varphi_t$	$\frac{1000}{v\,\Delta n}$	RA	R	R'	α
1,09	17,10	15,3°	17,02	4,43	21,45	0.3575	0,2165	0,00
2,18	17,07	15,2	16,98	4,45	21,43	0,3572	0,2164	0,01
4,36	17,06	15,1	16,97	4,47	21,44	0,3573	0,2164	0,01
26,18	17,01	16,2	16,95	4,52	21,47	0,3578	0,2167	0,02
52,4	16,99	16,4	16,94	4,52	21,46	0,3577	0,2166	0,03
104,7	16,97	16,4	16,93	4,52	21,45	0,3575	0,2165	0,04

Weinsäure 17,0°; $A = 75{,}01$.

v	$\frac{1}{3}\varphi_{17,5°}$	t	$\frac{1}{3}\varphi_t$	$\frac{1000}{v\,\Delta n}$	RA	R	R'	α
1,999	13,80	16,6	13,77	8,68	22,45	0,2994	0,1782	0,04
3,998	13,70	16,7	13,68	8,77	22,45	0,2992	0,1781	0,06
7,995	13,63	16,7	13,60	8,82	22,42	0,299	0,178	0,09
48,02	13,34	17,5	13,34	9,22	22,56	0,3007	0,1787	0,20
96,04	13,12	17,3	13,11	9,34	22,45	0.2992	0,1777	0,27
(192,1)	12,81	17,3	12,80	9,52	22,32	(0,298)	(0,176)	0,36

Zucker 14,0°; $A = 342{,}1$.

v	$\frac{1}{3}\varphi_{17,4°}$	t	$\frac{1}{3}\varphi_t$	$\frac{1000}{v\,\Delta n}$	RA	R	R'	α
16,0	69,89	14,0	69,67	49,3	119,0	0,348	0,2065	
32,0	69,85	13,9	69,53	49,9	119,4	0,349	0,207	
384	69,8	14,0	69,7	49,7	119,4	0,349	0,2073	0
769	69,8	14,2	69,7	50,3	120,0	0,351	0,208	
(1573)	69,5	14,1	69,4	(50,4)	(119,8)	(0,351)	(0,208)	

Schwefelsäure 13,1°; $A = 49{,}03$.

v	$\frac{1}{3}\varphi_{13,0°}$	t	$\frac{1}{3}\varphi_t$	$\frac{1000}{v\,\Delta n}$	RA	R	R'	α
2,028	5,286	13,2	5,295	6,156	11,451	0,2336	0,1370	0,50
2,704	5,167	13,2	5,175	6,256	11,43	0,2332	0,1367	0,50
4,056	4,992	13,2	5,002	6,38	11,38	0,232	0,136	0,52
(8,112)	4,652	13,1	4,657	(6,85)	11,5	(0,235)	(0,137)	0,54
64,9	3,40	13,0	3,40	8,29$_5$	11,69	0,2385	0,1377	0,72
97,4	3,12	13,0	3,12	8,52	11,64	0,2375	0,1368	0,75
(194,9)	(2,78)	13,1	(2,79)	(8,67)	(11,5)	(0,234)	(0,134)	0,80

Salzsäure 13,2°; $A = 36{,}45$.

v	$\frac{1}{3}\varphi_{17,15°}$	t	$\frac{1}{3}\varphi_t$	$\frac{1000}{v\,\Delta n}$	RA	R	R'	α
3,027	6,057	13,3	6,000	8,44	14,44	0,396	0,2313	0,86
6,054	6,000	13,2	5,943	8,50	14,44	0,396	0,231	0,90
72,71	5,92	13,1	5,89	8,61	14,49	0.398	0,2321	0,96
145,4	5,95	13,1	5,93	8,64	14,57	0,400	0,233	0,96
(291)	(5,97)	13,1	(5,95)	(8,4)	(14,4)	(0,395)	(0,231)	0,97

Chlornatrium [1]) 14,1°; $A = 58{,}51$.

v	$\frac{1}{3}\varphi_{14.07°}$	t	$\frac{1}{3}\varphi_t$	$\frac{1000}{v\,\Delta n}$	RA	R	R'	α
0,3993	6,295	14,1	6,294	9,464	15,758	0,26932	0,15641	0,55
1,996	5,594	14,1	5,594	10,196	15,790	0,26987	0,15656	0,73
7,986	5,433	14,1	5,433	10,41	15,84	0,2708	0,1570	0,82
(31,94)	5,32	14,1	5,32	(10,6)	(15,9)	(0,273)	(0,158)	0,90
3,99	5,521	13,8	5,509	10,30	15,81	0,2702	0,1567	0,78
7,98	5,432	14,1	5,432	10,38	15,81	0,2702	0,1567	0,82
95,9	5,30	14,1	5,30	10,55	15,85	0,2709	0,1570	0,92
191,7	5,29	14,1	5,29	10,50	15,8	0,270	0,157	0,94
383	(5,3)	14,1	(5,3)	(10,7)	(16,0)	(0,273)	(0,159)	0,96

Bittersalz 14,1°; $A = 60{,}23$.

v	$\frac{1}{3}\varphi_{14,1°}$	t	$\frac{1}{3}\varphi_t$	$\frac{1000}{v\,\Delta n}$	RA	R	R'	α
4,00	−0,23	13,9	−0,24	12,31	12,07	0,2004	0,1120	0,37
8,00	−0,46	13,8	−0,47	12,53	12,06	0,2002	0,1118	0,44
96,1	−0,98	14,5	−0,97	13,13	12,16	0,2019	0,1122	0,66
(192,2	−1,14	14,1	−1,14	13,27	12.13	0,2014	0,1118	0,74
384)	(−1,2)	14,2	(−1,2)	(13,5)	(12,3)	(0,204)	(0,114)	0,81

Zinkvitriol 13,6°; $A = 80{,}73$.

v	$\frac{1}{3}\varphi_{13,58°}$	t	$\frac{1000}{v\,\Delta n}$	RA	R	R'	α
5,05	−0,62	13,5	14,17	13,55	0,1678	0,0936	0,35
10,10	−0,87	13,5	14,36	13,49	0,1671	0,0930	0,41
121,3	−1,54	13,6	15,10	13,56	0,1680	0,0931	0,66
242,6	−1,70	13,6	15,24	13,54	0,168	0,0928	0,74
(485)	(−2,0)	13,6	(15,1)	(13,1)	(0,163)	(0,090)	0,80

Kohlensaures Natrium 16,1°; $A = 53{,}06$.

v	$\frac{1}{3}\varphi_{16,05°}$	t	$\frac{1}{3}\varphi_t$	$\frac{1000}{v\,\Delta n}$	RA	R	R'	α
2,32	−0,49	15,9	−0,50	11,78	11,28	0,2126	0,1184	0,40
4,64	−0,70	15,9	−0,71	12,05	11,34	0,2137	0,1189	0,47
9,28	−0,90	15,8	−0,91	12,17	11,26	0,2122	0,1179	0,52
55.7	−1,15	16,4	−1,13	12,49	11,36	0,2141	0,1188	0,67
(111,5)	(−1,1)	16,2	(−1,1)	12,53	(11,4)	(0,215)	(0,119)	0,71
(223)	(−1,0)	16,4	(−1,1)	12,68	(11,6)	(0,218)	(0,122)	0,76

Kupfervitriol 16,5°: $A = 79{,}73$.

$1000\,v\,\Delta n$	14,56	14,77	15,08	15,64	15,65	392,0	
v	4,08	8,16	16,32	98,0	196,0	15,63	

c) Folgerungen.

Die vorstehenden Tabellen lassen erkennen, dass die früher beobachtete, in vielen Fällen beträchtliche Zunahme der molecularen Brechungsdifferenz mit wachsender Verdünnung durch das besondere Verhalten der Dichte verdünnter Lösungen voll-

1) Die ersten vier Beobachtungen sind mit dem Differentialrefractor gewonnen; vgl. Wied. Ann. **50.** p. 585. 1893.

Digitized by Google

ständig erklärt wird. Das Brechungsvermögen bleibt soweit unverändert, als es für diese Grösse nur irgend gefordert werden kann. Die maximale Differenz von R', dem bei Untersuchung constitutiver Einflüsse wohl den Vorzug verdienenden Ausdruck für das Brechungsvermögen [1]), welche überhaupt zwischen zwei Lösungen irgend eines der beobachteten Körper vorkommt, beträgt nur 1 Proc., die von R 2 Proc.

Die Versuchsreihen enthalten immer einige Beobachtungen bei geringeren Verdünnungen (kleiner Trog) und einige bei grösseren Verdünnungen (grosser Trog). Nimmt man bei jedem Körper für die ersteren und für die letzteren (mit Ausschluss der geklammerten Werthe von geringerer Genauigkeit) das Mittel der R' und der R, so bleiben die Differenzen der R' ausser bei Zucker und Salzsäure, wo sie $^2/_3$ bez. 0,6 Proc. erreichen unterhalb 0,5 Proc., die der R erreichen bei Schwefelsäure 2,2 Proc. und bleiben im übrigen unter 1 Proc.

Wir haben also das Resultat, *dass die im Gange des electrischen Leitungsvermögens ihren deutlichsten Ausdruck findenden constitutiven Einflüsse (Dissociation) auf das Brechungsvermögen keinen erkennbaren Einfluss ausüben.* Denn einerseits sind die beobachteten Aenderungen sehr klein, andererseits ist ja die Unveränderlichkeit des Brechungsvermögens auch sonst nur annäherungsweise vorhanden und zu erwarten.

Für $CuSO^4$ sind keine Dichtebestimmungen ausgeführt worden, die Analogie mit den entsprechenden Eigenschaften bei $ZnSO^4$ und $MgSO^4$ und der analoge Gang der Brechungsdifferenz bei diesen Körpern lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen dass auch das Brechungsvermögen entsprechend verläuft.

Schwefelsäure zeigte von allen untersuchten Körpern den stärksten Gang der molecularen Brechungsdifferenz. Derselbe setzt sich, wenn man zu concentrirteren Lösungen übergeht, kräftig fort. Beobachtungen über zusammengehörige Werthepaare von Brechungsexponent und Dichte liegen für grössere Concentrationen von Hrn. Le Blanc [2]) vor. Man erhält daraus folgende den oben gegebenen entsprechend angeordnete Tabelle:

1) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie p. 260.

2) M. Le Blanc, Zeitschr. für phys. Chem. **4.** p. 557. 1889. Die 22 proc. Lösung ($v = 0{,}2$) ist in obiger Tabelle weggelassen, da ein Irr-

v	$\frac{1}{3}\varphi_{20}^{v}$	$\frac{1000}{v\,\Delta n}$	RA	R'	α	R' reduc.
0,0284	8,43	2,67	11,10	0,1358	0,01	0,1365
0,0355	7,64	3,56	11,20	0,1356	0,01	0,1363
0,0531	7,21	4,03	11,24	0,1358	0,05	0,1365
0,1080	6,59	4,71	11,30	0,1361	0,19	0,1368
0,456	5,98	5,41	11,40	0,137	0,43	0,138
0,996	5,84	5,54	11,38	0,137	0,48	0,138

In der letzten Columne sind die Werthe von R' zugefügt, welche durch Reduction der Verdünnungen auf diejenige der Originallösung meiner Beobachtungen erhalten werden. Dadurch wird der directe Vergleich mit den p. 9 gegebenen Werthen ermöglicht.

Dieser Vergleich liefert das bemerkenswerthe Resultat, dass das Brechungsvermögen R', während die moleculare Brechungsdifferenz $v\,\Delta n$ beim Uebergang von der Verdünnung 0,028 bis zu 100 von 0,00267 bis auf 0,00852, also auf mehr als das dreifache steigt, fast völlig constant bleibt, sich nur um weniger als 1 Proc. ändert. Diese Constanz wird wesentlich dadurch hervorgerufen, dass das Molecularvolumen in dem

---

thum in der Zahlenangabe stattgefunden haben muss, φ müsste zwischen 18,1 und 19,1 liegen, während die angegebenen Zahlen den Werth 20,8 liefern, der für eine Lösung von doppelter Concentration richtig wäre.[2]) Es würde interessant gewesen sein, auch die vorhandenen Beobachtungen an zwei concentrirteren HCl-Lösungen mit meinen Beobachtungen zu vergleichen. Indes liefern mir die angegebenen Zahlen für die verdünntere Lösung ein um 0,2 Proc. grösseres, statt ein um etwa 5 Proc. kleineres Molecularvolumen[1]), sodass in den Zahlenangaben ein Irrthum stecken muss. Die Molecularrefraction ist mit den vorhandenen Zahlen richtig berechnet. Würde der Irrthum auf die Dichtebestimmungen fallen und auf beide gleich vertheilt, so müssten sie um etwa 1,6 Einheiten der *dritten* Decimale versehen sein. Für Na^2SO^4 hätte ich die Werthe R' gern berechnet, um die Differenz der Atomrefractionen von H und Na zu ermitteln. Es ergab sich indessen aus den angegebenen Zahlen für die zwei verdünnteren der drei beobachteten Lösungen ein 4—5 Proc. grösserer bez. 15 Proc. kleinerer Werth für RM, als der Verfasser angiebt. Auf ein analoges Verhalten stiess ich bei der concentrirtesten Lösung von essigsaurem Natrium. Von der doch einigermaassen zeitraubenden Durchrechnung weiterer Beobachtungen wurde daher einstweilen Abstand genommen. Eine Revision des Zahlenmaterials von Hrn. Le Blanc wäre wünschenswerth.

1) Vgl. folgende Abhandlung Tab. VIII.

nämlichen Intervall der Verdünnungen von 25,3 auf 9,4 herabgeht. Ein etwaiger Einfluss von Dissociation ist jedenfalls äusserst klein, er bleibt zum mindesten unterhalb der Grenze, welche er erreichen müsste, damit man angesichts der nur näherungsweise forderbaren Constanz des Brechungsvermögens einen sicheren Schluss machen könnte.

Hr. Le Blanc hat gefunden, dass die Atomrefraction des Wasserstoffes in Lösungen verschiedener Säuren stark zunimmt, wenn der Dissociationsgrad der $^1/_2$ normalen Lösung wächst. Andererseits ergeben meine Beobachtungen, dass sich das Brechungsvermögen R' bei den untersuchten Lösungen zwischen weiten Grenzen der Dissociation und bis in grosse Verdünnungen ($v = 100$ bis 250) hinein höchstens um 1 Proc. ändert, wie auch die Grösse α steigen mag. Es folgt daher, dass jene Unterschiede der H-Refraction auch bis in sehr grosse Verdünnungen hinein wesentlich constant bestehen bleiben müssten[1]): dann fiele aber der Grund weg, die Ursache derselben in Verschiedenheiten des Dissociationsgrades zu suchen.

Jugenheim a. d. Bergstrasse, Osterferien 1894.

---

1) Sollten sich diejenigen Substanzen des Hrn. Le Blanc, welche ich nicht untersucht habe, anders verhalten, wie die untersuchten, so wären sie hier auszunehmen.

2. *Ueber die Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen; von F. Kohlrausch und W. Hallwachs.*

Unsere kurze Mittheilung der Resultate einer Dichtebestimmung sehr verdünnter Lösungen ist in den Annalen bereits abgedruckt worden.[1]) Der Weg, auf welchem diese Resultate erhalten wurden, ist aber noch anzugeben. Dies erscheint nöthig, weil unser Versuch, Dichtigkeiten bis auf etwa 1 Milliontel zu ermitteln, die früher angestrebten Genauigkeiten mindestens um das zehnfache übertreffen dürfte. Einige dabei innezuhaltende Vorsichtsmassregeln müssen erwähnt werden.

1. Ueber die genaue Dichtigkeitsbestimmung von Flüssigkeiten.

Um bei Lufttemperatur eine grössere Anzahl von Flüssigkeiten auf ihre Dichtigkeit zu untersuchen empfiehlt sich bekanntlich die Verdrängungs- oder Auftriebsmethode durch Raschheit und Bequemlichkeit.

Auch bezüglich der Genauigkeit hat dieselbe unbestreitbar manche Vorzüge, die nicht immer annerkannt werden. Wenn man, wie wir, eine Fehlergrenze von 10^{-6} anstreben muss, so würde das Pyknometerverfahren mindestens sehr umständlich ausfallen. Man sieht ohne Erörterung, dass schon die Temperatur, welche auf wenige tausendstel Grad bekannt sein muss, Schwierigkeiten bereitet. Wegen des veränderlichen Auftriebes in der Luft (dessen Wegfall die Verdrängungsmethode so angenehm macht) müsste man Barometer, ja Hygrometer genau verfolgen. Endlich kann man leicht überschlagen, dass die äussere Glasoberfläche des Pyknometers eine bis auf etwa $^1/_{1000}$ mg/qcm constante Beschaffenheit haben müsste, was doch schwer verbürgt werden kann.

1) Göttinger Nachrichten, 1893. p. 350; Wied. Ann. **50.** p. 118. 1893.

Digitized by Google

Alle diese Schwierigkeiten fallen bei dem Auftriebsverfahren, angewandt auf verdünnte Lösungen[1]), bei denen einzig eine so grosse Genauigkeit einen Zweck hat, fort.

Wir halten es deswegen für einen Irrthum, dem Pyknometer allgemein eine Ueberlegenheit gegenüber dem „Glaskörper" zuzuerkennen[2]); ausser natürlich, wenn man mit leicht verdampfenden Flüssigkeiten oder in anderer als Zimmertemperatur arbeiten muss.

Da, wie man sehen wird, eine Unsicherheit von $\pm$ 0,1 mg unvermeidlich bleibt, so haben wir den Auftriebskörper 130 ccm gross genommen. $\pm$ 0,1 mg entsprechen etwa $\pm$ 0,004° bei Zimmertemperatur. In niedriger Temperatur, wo man die Wasserausdehnung durch diejenige des Glases compensiren kann, werden noch erheblich grössere Glaskörper von Nutzen sein können.

2. Der Aufhängefaden.

Bestehen bleibt, wie bei anderen Methoden, die Schwierigkeit, die zu bestimmende Flüssigkeitsmenge in genau definirter Weise abzugrenzen. Diese Schwierigkeit äussert sich hier in der Capillarität des Aufhängefadens und wird besonders empfindlich für Wasser, bei dem die grosse Capillarconstante zu der grossen Unsicherheit des Benetzungszustandes hinzukommt. Ein Aufhängedraht von $^1/_{20}$ mm Durchmesser trägt, vollkommen benetzt, etwa 1 mg Wasser und kann umgekehrt bei sehr schlechter Benetzung mehrere Zehntel mg Depression veranlassen. Bei Platin in Wasser sind in der That Beträge

---

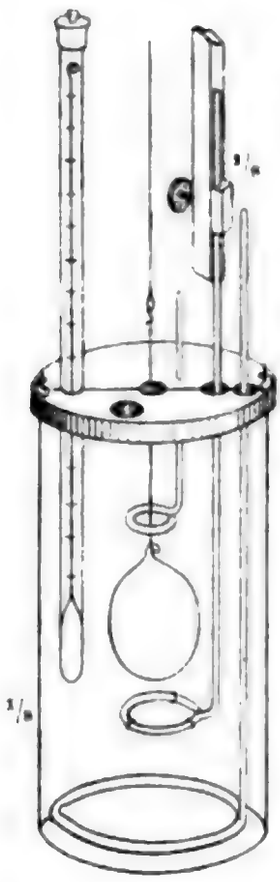
1) Oder auch auf Temperaturausdehnungen in kleinen Intervallen.

2) Ostwald, Physiko-chemische Messungen, p. 112. 1893. Bei der zweifellos grossen Verbreitung des Buches möchten wir noch die Meinung aussprechen, dass umgekehrt uns das verwerfende Urtheil (vgl. p. 107) über die von Physikern, Chemikern, Mineralogen so oft gebrauchten Pyknometer mit auf- oder eingeschliffenen Stöpseln viel zu weit zu gehen scheint. Ein elastisches Nachgeben des Halses ist durch eine sehr mässige Wanddicke praktisch vollständig zu vermeiden. Man kann sich leicht überzeugen, dass es Schliffe gibt, deren Abgrenzung auf $\pm$ 1 cbmm sicher ist, was für die meisten Zwecke genügt. Die durchbohrten Stöpsel haben durch die Art der Füllung und durch die Möglichkeit, vor dem Abschluss ein Thermometer einzuführen, doch auch ihre Vortheile, abgesehen davon, dass sie für eine einfache Untersuchung kleiner fester Körper unter Umständen schwer zu entbehren sind.

von der genannten Unsicherheit möglich, die sich bei der Unberechenbarkeit des Benetzungszustandes durch kein Mittel sicher eliminiren lassen.

Wollastondraht versagte uns wegen seiner Zerbrechlichkeit.

Der einzige Faden, den wir brauchbar fanden, war feiner, *glatter Cocon*, den man bereits einige Zeit benetzt hatte. Ein kleines Fäserchen aber an der Durchtrittsstelle durch die Oberfläche genügt, um die Genauigkeit zu beeinträchtigen. Auch ein schwimmendes Stäubchen, welches etwa dem sorgfältigen Absuchen vor jeder Versuchsreihe entgangen war, wenn es sich an den Cocon begeben hatte, erzeugte grössere Schwankungen der Einstellung. Fehler konnten hieraus kaum entstehen, denn da wir die Wage im Schwingungszustande beobachteten, so machte die Störung sich alsbald durch eine stärkere Dämpfung bemerklich.



Dem feinen Faden konnte man nur eine geringe Belastung zumuten. Der Tauchkörper war deswegen so gewählt worden, dass sein Gewicht (133 g) bis auf 4 g durch den Auftrieb im Wasser compensirt wurde. Mit diesem Schwimmer liessen sich also nur die Dichtigkeiten bis etwa 1,03 bestimmen.

3. Die instrumentelle Anordnung.

Ueber die Anordnung sagt die Zeichnung das Nothwendige. Das grosse Becherglas fasst $2^1/_2$ l. Durch Ausschnitte an den zusammenstossenden Hälften des lackirten Holzdeckels gehen lose hindurch: der Cocon, das Thermometer (von Götze mit Beckmann'scher Einrichtung, in $^1/_{100}$ Grad), der an einer verticalen Führung anklemmbare untere Halter für den Glaskörper und der Rührer. Der Glasstiel des Rührers ist unten zu einem horizontalen Kreise gebogen, der einen mit Platindraht angebundenen Ring aus Glimmer trägt. Um Eindringen von Flüssigkeit zu vermeiden, war der Glimmer mit Wachscolofoniumkitt überzogen. Da eine Natriumcarbonatlösung den Kitt angriff, wurde später statt des Glimmers ein Platinring auf den Glasring gebunden.

Der an dem schwachen Cocon hängende Glaskörper musste vor dem Rühren jedesmal festgestellt werden. Dies geschah durch Hebung des unteren Halters, bis der Glaskörper an den oberen Halter anstiess. Der Glasstiel des letzteren wird durch einen Kork im Deckel gehalten. Nach dem Rühren senkt man sehr behutsam den unteren Halter wieder. Das sonst leicht eintretende Anklemmen des Glaskörpers an den Glasring war durch drei Stückchen angebundenen Platindrahts vermieden.

Das Thermometer, dessen Gefäss in der Höhe des Glaskörpers stand, wurde mit einem Fernrohr abgelesen, nachdem es kurz zuvor mit einem Holzstäbchen kräftig geklopft worden war. Ohne diese Massregel können Unsicherheiten der Einstellung von mehreren Tausendsteln eines Grades entstehen. Wenn die Flüssigkeitstemperatur von der des Zimmers (im Kellergeschoss nach Norden) abwich, so war das Gefäss mit Filz umhüllt.

Wenn, bei einzelnen Körpern, durch die Verdünnungswärme der eingebrachten Lösung die Temperatur geändert wurde, so brachte man dieselbe durch Berührung des Gefässes mit der Hand oder mit Eis auf einen bis auf einige Hundertel Grad constanten Werth zurück.

4. Wägungsverfahren.

Die grosse schwingende Masse erlaubte trotz der Flüssigkeitsreibung mit schwingender Wage zu beobachten. Wir kamen bald zu der Einsicht, dass eine ziemlich geringe Empfindlichkeit der Wage durch die raschere Schwingung und geringere Dämpfung sich am meisten empfiehlt. Wir wählten etwa $^2/_3$ mm/mg Ausschlag [1]) und beobachteten mit dem Fernrohr in der Regel 5 Umkehrpunkte, in jeder Lösung mindestens dreimal, waren also der *Ablesung* nach auf höchstens $\pm\,^1/_{30}$ mg sicher.

Störungen können in Stäubchen an der Oberfläche (p. 16) oder in Strömungen bestehen, letzteres, wenn man nicht lange genug seit dem Rühren der Flüssigkeit gewartet hat. Beide

1) Nur H_2SO_4, NaCl und $MgSO_4$ Nr. 1 sind mit 1,5 mm/mg beobachtet.

Störungen machen sich durch Unregelmässigkeit der Dämpfung kenntlich.

Die angewandten Cocons verhielten sich nicht ganz gleich; das Dämpfungsverhältniss variirte zwischen $^6/_5$ und $^4/_3$. Da die Frage nach dem Verlauf der Schwingungen von Belang für die Beurtheilung des Verfahrens ist, so folgen hier ein günstiges und ein ungünstiges Beispiel an sehr verdünnten Zucker- und Salzsäurelösungen mit den Dämpfungsverhältnissen $^5/_4$ und $^4/_3$. Die aus zwei benachbarten Umkehrpunkten p hiernach berechneten einzelnen Ruheeinstellungen E zeigen für HCl die grösseren Abweichungen, welche aber auf die Mittelwerthe wenig einwirken.

Tabelle I.

Zucker.

$m = 0$				0,0012				0,0025			
p	E	p	E	p	E	p	E	p	E	p	E
10,9	9,9	12,8	9,8	10,7	9,9	13,7	9,8	6,8	10,0	8,0	10,0
9,2	9,9	7,4	9,8	9,3	9,8	6,7	9,9	12,6	10,0	11,6	10,0
10,4	9,8	11,8	9,9	10,2	9,9	12,4	9,9	8,0	10,1	8,8	10,0
9,4	9,8	8,3	9,9	9,7	9,9	7,9	9,9	11,7	10,1	11,0	10,0
10,1	9,85	11,1	9,9	10,0	9,87	11,5	9,9	8,8	10,0	9,2	10,00
		9,0	10,0			8,6	9,9	11,0	10,0		
		10,6	9,88			10,9	9,88	9,2	10,0		
								10,5	10,03		

HCl

$m = 0$				0,005				0,01			
12,5	9,8	14,2	9,6	14,3	10,4	7,3	10,3	6,3	10,4	13,7	10,3
7,8	9,5	6,1	9,8	7,5	10,4	12,6	10,4	13,5	10,4	7,8	10,5
10,7	9,8	12,5	9,7	12,5	10,3	8,8	10,3	8,9	10,5	12,5	10,5
9,1	9,4	7,6	9,7	8,9	10,3	11,5	10,6	12,3	10,4	9,0	10,5
9,6	9,62	11,3	9,8	11,3	10,4	9,9	10,40	9,0	10,4	11,6	10,5
		8,6	9,7	9,7	10,2			11,4	10,5	9,7	10,4
		10,5	9,7	10,6	10,33			9,8	10,43	11,0	10,45
		9,1	9,6								
		10,0	9,70								

Bei den endgiltigen Berechnungen wurden weder die grossen Schwingungen benutzt, noch, weil dicht vor der Beruhigung die Dämpfung stark zuzunehmen pflegt, die sehr kleinen. Die Mittelwerthe wurden aus fünf Umkehrpunkten in der Regel in gebräuchlicher Weise arithmetisch gebildet

Digitized by Google

und dann, weil dies streng nicht gestattet ist, je nach der Grösse der Anfangsschwingung mit einer empirisch ermittelten kleinen Correction versehen. Grundsätzlich am einfachsten ist es natürlich, in zwei Beobachtungssätzen die anfänglichen Ausschläge ungefähr entgegengesetzt gleich gross zu nehmen und die beiden Mittelwerthe zu vereinigen.

Mit einer genauen Abgleichung der Wage hielt man sich nicht auf, sondern begnügte sich mit einer Annäherung an den Nullpunkt um weniger als 1 mg. Da die überhaupt vorkommenden Belastungen der Wage zwischen 0 und 4 g lagen, so konnte mit einem constanten, anderweitig ermittelten Empfindlichkeitsfactor nachher auf gleiche Einstellung reducirt werden.

Als Belege für den Grad der Uebereinstimmung sollen die Anfänge der Beobachtungsreihen an NaCl und H_3PO_4 aufgeführt werden; die erstere ist noch mit der empfindlicher gestellten Wage (1 mg = 1,5 Sc. T.) erhalten. Vor jeder Beobachtung wurde die Wage arretirt und frisch ausgelöst; ein * bezeichnet, dass ausserdem frisch gerührt worden war.

Die Zahlen geben die Auftriebe (das Gewicht des Glaskörpers im leeren Raum betrug 133,310 g). Ueber die Reduction auf eine gemeinschaftliche Temperatur vgl. p. 20.

Tabelle II.

Temp.	Auftrieb beob.	Auftrieb red. auf 18,55	Fehler	Temp.	Auftrieb beob.	Auftrieb red. auf 17,70°	Fehler
	Wasser				Wasser		
	g 129,	g 129,	g		g 129,	g 129,	g
18,543°	17318	17303	+0,00013	17,720°	18976	19015	−0,00021
543	17297	17282	− 08	723	19007	19052	+ 16
* 540	17318	17297	+ 07	* 721	18999	19040	+ 04
* 532	17324	17288	− 02	720	18999	19038	+ 02
* 548	17286	17282	− 08	17,721	,18995	,19036	
18,541	,17309	,17290					
	NaCl 0,00503				H_3PO_4 0,00256		
18,549°	20032	20030	+0,00002	17,715°	21023	21053	+0,00013
* 550	20021	20021	− 07	715	20993	21023	− 17
550	20034	20034	+ 06	* 712	21005	21029	− 11
18,550	,20029	,20028		713	21027	21053	+ 13
				17,714°	,21012	,21040	

Temp.	Auftrieb beob.	Auftrieb red. auf 18,55°	Fehler	Temp.	Auftrieb beob.	Auftrieb red. auf 17,70°	Fehler
	NaCl 0,01005				H_3PO_4 0,00513		
	g 129,	g 129,			g 129,	g 129,	
18,550°	22788	22788	−0,00002	17,709°	22958	22976	±0,00000
551	22785	22787	− 03	709	22963	22981	+ 05
* 548	22800	22796	+ 06	* 702	22969	22973	− 03
18,550	,22791	,22790		705	22966	22976	± 00
				17,706	,22964	,22976	

Die mittlere Abweichung der einzelnen Bestimmung beträgt nach diesen Zahlen $\pm$ 0,11 mg, was beinahe einer Einheit in der sechsten Decimale der Dichtigkeit entspricht.

Der absolute Auftrieb des Glaskörpers im Wasser wurde in 5 Monaten um höchstens $\pm$ 0,002 g schwankend, gleich

129,194 g bei 17,50°

gefunden. Die kleine Schwankung, welche theilweise aus Aenderungen der Wagebalken, theilweise etwa aus verschiedenem Luftgehalt des Wassers entstammen könnte, ist für uns ganz gleichgiltig.

5. Wärmeausdehnung.

Ausdehnung des Glaskörpers. Hr. Mac Gregory hatte dieselbe bestimmt. Das Gewicht einschliesslich Aufhängedraht war 133,28 g. Er fand

Im Wasser	Gewicht	Auftrieb	Dichte des Wassers	Volumen V	$\frac{dV}{dt}$	$\frac{1}{V}\frac{dV}{dt}$
	g	g		ccm		
t = 4,30°	3,9683	129,3117	1,00000	129,3117		
17,43	4,0860	129,1940	0,99876	129,3542	0,00324	0,0000250
24,48	4,2564	129,0236	0,99726	129,3785	0,00345	0,0000266

Es genügt für unsere Zimmertemperaturen und ihre sehr kleinen Schwankungen (Tab. IV), 0,000026 als Ausdehnungscoefficienten zu setzen.

Den Reductionen liegt noch die von Volkmann berechnete Ausdehnungstabelle des Wassers zu Grunde, mit kleinen Ausgleichungen da, wo der Gang der Differenzen eine Ungenauigkeit anzeigte. Es würde zwecklos gewesen sein, eine Umrechnung der Correctionen nach neueren Tabellen vorzunehmen, da unsere *Resultate* bei den sehr kleinen Temperaturschwankungen sich hierdurch nicht ändern würden.

Wärmeausdehnungscoefficienten.

Lösungen. So wie sonstige Eigenschaften verdünnter Lösungen, so würde auch ihre Wärmeausdehnung ein eingehendes Studium verdienen und vielleicht manches interessante zeigen. Für unsere Zwecke, nämlich um die höchstens $^1/_{20}{}^0$ auseinanderliegenden Beobachtungen jeder Versuchsreihe auf dieselbe Temperatur zu reduciren, genügten einige Bestimmungen. Da, wo die Reduction sehr genau sein muss, nämlich bei den sehr grossen Verdünnungen, weil hier die Dichtigkeit sich von derjenigen des Wassers nur um Zehntausendstel unterscheidet, da kann man mit dem Ausdehnungscoefficienten des Wassers selbst rechnen.

Die von uns gefundenen Ausdehnungscoefficienten α sind die folgenden. Sie wurden aus zwei Wägungen bei den Temperaturen t_1 und t_2 abgeleitet, gelten also für die Mitteltemperatur $t = \frac{1}{2}(t_1 + t_2)$. Für unsere nachherigen Correctionen sind die Aenderungen des Auftriebes selbst am bequemsten. Dieselben finden sich, auf 1° berechnet, in der vorletzten Spalte.

Tabelle III.

Wärmeausdehnung.

Concentration m		t_1	t_2	t	Aend. d. Auftriebes auf 1°	α_t
Zucker	0,097	16,56°	17,44°	17,00°	0,0205 g	0,000180
	0,216	17,12	17,67	17,39	236	204
NaCl	0,099	16,87	18,53	17,70	215	189
		18,53	20,51	19,52	239	207
$\frac{1}{2}MgSO_4$	0,49	17,00	18,00	17,50	239	206
		18,00	19,98	18,99	261	222
HCl	0,48	16,13	16,76	16,44	219	194
		16,76	18,69	17,72	224	199
$\frac{1}{2}H_2SO_4$	0,030	17,35	18,78	18,07	205	184
		18,78	19,53	19,16	224	199
	0,099	16,03	16,83	16,43	202	182
		16,03	18,06	17,05	209	187
		18,06	18,96	18,51	229	203
	0,475	16,12	17,10	16,61	264	228
		16,12	18,01	17,06	267	230
		17,10	19,09	18,10	281	240
H_3PO_4	0,49	15,33	17,25	16,29	235	204
		15,33	19,37	17,35	247	213
$\frac{1}{2}C_4H_6O_6$	0,44	15,51	17,52	16,51	231	202
		17,52	19,54	18,53	256	222

Concentration m	t_1	t_2	t	Aend. d. Auftriebes auf 1°	α_t
$C_2H_3ClO_2$ 0,30	15,53°	17,52°	16,52°	0,0226 g	0,000199
	17,52	19,53	18,53	259	224
$C_2H_4O_2$ 0,48	15,88	16,82	16,35	231	204
	16,82	17,81	17,32	245	215
	17,81	19,02	18,42	254	222

Man sieht, wie man schon aus Beobachtungen, die nur 2° auseinander liegen, die Temperaturausdehnung recht genau ableiten kann, so dass das Verfahren auch für diese Anwendung Beachtung verdient.

Einige Körper haben wir auch in ganzen Beobachtungsreihen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Im Uebrigen geschahen die Temperaturreductionen nach den Angaben: von Gerlach für Zucker, NaCl, Na_2CO_3, $MgSO_4$, Weinsäure; von Marignac für HCl und H_2SO_4 [1]); $ZnSO_4$ wurde wie $MgSO_4$ in äquivalenter Lösung behandelt; für Monochloressigsäure wurden eigene Beobachtungen gemacht. Für Phosphorsäure stellte Hr. Forch noch nicht veröffentlichte Bestimmungen zur Verfügung. Ausserdem wurde eine ältere Beobachtung von F. K. an concentrirter Lösung benutzt.

Diese Ausdehnungscoefficienten wurden mit den von uns für verdünnte Lösungen gefundenen Zahlen (Tab. III) graphisch combinirt. In den Lösungen unterhalb $m = \frac{1}{2}$ kann keine merkliche Unsicherheit hieraus erwachsen.

Die Correctionen selbst ergeben sich aus Tab. IV.

6. Herstellung der Lösungen.

Die Lösungen gingen von einer Wassermenge 1975,4 g in Luft, entsprechend 1980 ccm bei $17^1/_2{}^0$ aus. Das Wasser

1) Gerlach, Salzlösungen, Freiberg 1859; Marignac, Arch. d. Sc. phys. **39.** p. 283. 1870; Liebig Ann. 8. Suppl. p. 370; Landolt und Börnstein, Tabellen 1. Aufl. p. 64, 2. Aufl. p. 102. An letzterem Orte sind die von Marignac angegebenen Coefficienten aber irrthümlich interpretirt. Dieselben entsprechen nicht der Gleichung

$$v_t = v_0(1 + a\,t + b\,t^2),$$

sondern

$$\frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt} = a + b\,t.$$

Digitized by Google

war zuvor an der Wasserluftpumpe einigermaassen luftfrei gemacht werden, um das wegen der Verminderung des Absorptionsvermögens sonst mögliche Ausscheiden von Luftblasen bei der Einbringung der Lösungen sicher zu vermeiden.

Zu dem Wasser wurden durch eine Oeffnung im Deckel nach und nach die erforderlichen Mengen einer concentrirten Lösung (in der Regel 5fach normal) mit genau calibrirten Pipetten zugesetzt. Man spülte die letzteren zweimal (bei der Zuckerlösung viermal) mit der verdünnten Lösung selbst nach. Die verschiedenen Pipetten hatten

das Trockenvolumen	1,005	1,999	3,997	20,00	44,00 ccm
die Benetzung	0,01	0,02	0,03	0,07	0,18 „

Um runden Gehalten der Lösungen nahe zu kommen, wurde gegen den Schluss mehrmals mit einer 50,08 ccm = Pipette ein Theil der Lösung entfernt. [1])

Die meistens angewandte Reihenfolge war die folgende. Die entstehenden Concentrationen m' [2]) sollen dabei vorläufig unter der Annahme einer Originallösung von genau 5 g-Aequ./l und ohne Rücksicht auf die Volumenänderungen bei der Mischung berechnet werden. Die kleinen, von den Pipetten durch die Benetzung mit fortgenommenen Mengen Lösung sind aber schon eingerechnet. [3])

Nr.	1.	2.	3.	4.	5.	
Zugesetzt	1,999	1,999	3,997	3 × 3,997	20,00	ccm
Concentration m' =	0,005043	0,010075	0,02011	0,04997	0,09898	„

Nr.	6.	7.	8.	
Weggenommen	50,08	50,08	100,16	ccm
Zugesetzt	40,00	40,00	80,00	„
Concentration m' =	0,19653	0,29263	0,48289	g-Aequ./l.

Statt der Originallösung $m_0 = 5$ wurde, wenn eine solche nicht herzustellen war, $m_0 = 2{,}5$ gewählt; die vorigen Gehalte sind also dann zu halbiren. Alsdann setzte man von Lösung

---

1) Die Berechnung der Concentrationen wird dadurch recht weitläufig. Man hätte statt dessen besser noch einige andere Pipetten für den Zusatz der Originallösung angewandt.

2) Die Concentrationen sind als *g-Aequivalente im Liter der Lösung* zu verstehen. Für H_3PO_4 wurde das ganze Molecül in Rechnung gesetzt.

3) Zuweilen wurde, um mit $m' = 0{,}0025$ zu beginnen, anfänglich statt 1,999 zugesetzt 2 × 1,005 ccm, wobei die Zahlen m' alle um 0,000028 grösser werden.

Nr. 5 an, ohne etwas wegzunehmen, 44,00 und schliesslich $3 \times 44{,}00$ ccm zu, wodurch die Concentrationen entstehen:

$$m' = 0{,}10174 \text{ und } 0{,}24594 .$$

Correctionen wegen Volumenänderung. Es muss noch die Contraction bei dem Mischen in Rechnung gesetzt werden. Sei s_0 die Dichtigkeit[1]) der Originallösung m_0, also $s' = 1 + (s_0 - 1) m' / m_0$ die ohne Contraction berechnete Dichtigkeit der entstandenen Lösung. Wenn dann s die beobachtete Dichtigkeit ist, so hat man die wirkliche Concentration

$$m = m' \frac{s}{s'} .$$

So rechnete man bis Lösung Nr. 5. Von da an, weil vor dem Zusatz eines Volumens v_0 der Originallösung das Volumen V von dem vorausgehenden Volumen V_n der früheren Lösung m_n weggenommen war, hatte man den neuen Gehalt m_{n+1} zu berechnen als

$$m_{n+1} = \frac{(V_n - V) m_n + v_0 m_0}{(V_n - V) s_n + v_0 s_0} \cdot s_{n+1} .$$

Diese Rechnungen (noch mit Rücksicht auf die Benetzung der Pipette) wurden genau controlirt.

Einige kleine belanglose Correctionen, deren Ausführung ins Einzelne zu umständlich ausfallen würde, sollen hier nur beschrieben werden. Durch die Unsicherheit der Pipettenbenetzungen, dann durch gelegentlichen Zeitverlust und Verdunsten, wegen Reissens des Cocon (welches übrigens nicht unterhalb einer Concentration 0,04 vorkam) oder wegen der Bestimmung einer Temperaturausdehnung, ist das berechnete Endvolumen der Lösung ein wenig von dem wirklichen verschieden. Man wog deswegen das Becherglas mit der Flüssigkeit und dem Rührer ausser zu Anfang noch bei dem Schluss der Versuche. Der sich dabei ergebende Fehlbetrag erreichte im Mittel 0,7 g und im Maximum 1,6 g für NaCl, dessen Untersuchung eine zwölfstündige Unterbrechung erfahren hatte. Diese im Vergleich mit dem Gesammtvolumen von 2000 ccm

---

1) Als *Einheit* der Dichtigkeit gilt aus leicht ersichtlichem Grunde in diesem Aufsatz stets die Dichtigkeit des *Wassers von derselben Temperatur wie die Lösung.*

kleinen Verluste wurden nach der Wahrscheinlichkeit ihres Eintretens vertheilt. Die bleibende Unsicherheit kann niemals $^1/_{4000}$ der Concentration erreichen.

Es wurde zur Controlle ausserdem durch Verdünnen der Originallösung im Volumenverhältniss 1 : 10 eine Lösung hergestellt, die der stärksten von den obigen Lösungen nahe kam, und ihre Dichtigkeit mit einem Glaskörper von 23,2 ccm bestimmt, d. h. mit einer Genauigkeit bis auf einige Einheiten der 5. Decimale. Die Uebereinstimmung genügt überall.

7. **Resultate** (Tab. IV).

In dem Haupttheile der Tabelle[1]) ist gegeben: der Gehalt m der Lösung in g-Aequ./Liter, dann das bei der Temperatur t gefundene Gewicht g' des Glaskörpers in der Lösung. welches in der nächsten Spalte auf eine Mitteltemperatur (vgl. 1. Spalte) reducirt wird (p. 20). Die jedesmalige Differenz von g gegen das g im Wasser gibt, durch den Auftrieb im Wasser (p. 19) dividirt, die *auf Wasser von gleicher Temperatur bezogene Dichtigkeit* s. Die letzte Spalte enthält die auf das Molecül bez. Aequivalent des gelösten Körpers berechnete specifische Verdichtung $(s - 1)/m$.

Die Stärke der Originallösung (nahe $m = 5$ oder 2,5) findet sich bei den einzelnen Werthen unter jeder Tabelle. Ihre Dichtigkeit, sowie diejenige einer gewöhnlich 10fachen Verdünnung steht ebenda.

Bei NaCl, $MgSO_4$ und H_2SO_4 schliesst sich hieran eine weitere Beobachtungsreihe verdünnter Lösungen, welche bei einer niedrigeren Temperatur zu einem besonderen Zwecke[2]) ausgeführt wurde und deswegen theilweise andere Concentrationen hat. Letzteres gilt auch für die Beobachtungen an $ZnSO_4$.

---

1) Für H_2SO_4 sind zwei Beobachtungsreihen angegeben. Die erste bildete den Anfang unserer Beobachtungen und wurde noch mit Ruheablesungen des Wagezeigers erhalten. Auch Na_2CO_3 ist doppelt bestimmt.

2) Vgl. Hallwachs, Wied. Ann. **53.** p. 1. 1894.

Tabelle IV.

	m	t'	g'	g	s	$\frac{s-1}{m}$
Chlornatrium			g	g		
NaCl	Wasser	18,541°	4,13691	4,13710	1,000000	
$t = 18{,}55°$	0,005028	18,549	4,10971	4,10973	211$_9$	0,0421$_4$
$Q = 0{,}99856$	0,01005	18,550	4,08210	4,08210	425$_8$	423$_8$
$A = 58{,}51$	0,02005	18,538	4,02726	4,02752	848	423$_1$
$\frac{A}{Q} = 58{,}59$	0,04983	18,509	3,86477	3,86566	2101	4217
	0,09873 [1])	18,525	3,60133	3,60189	4143	4197
	0,19388 [2])	18,542	3,09146	3,09165	8093	4174
	0,28999	18,559	2,58010	2,58017	12053	4156
	0,47574	18,558	1,60200	1,60178	1,019627	4126
	0,49860	18,06°	$s = 1{,}02058$		1,02054	412$_0$
Orig.	4,9860	17,85	$s = 1{,}18804$		1,18783	3767
$t = 14{,}07°$	Wasser	14,070°	4,03758	4,03758	1,000000	
$Q = 0{,}99929$	0,002590	070	4,02326	4,02326	110$_5$	0,0428
$\frac{A}{Q} = 58{,}55$	0,005178	076	4,00910	4,00901	221$_0$	427
	0,010318	097	3,98110	3,98070	440$_1$	426$_5$
	0,12580	097	3,35105	3,35057	5315	4225
	0,25019	076	2,67993	2,67982	10505	4199
Natriumcarbonat						
$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	Wasser	16,053°	4,06854	4,06849	1,000000	
$t = 16{,}05°$	0,002524	004	4,04938	4,05017	141$_8$	0,0562
$Q = 0{,}99899$	0,005041	026	4,03133	4,03177	284$_4$	564
$A = 53{,}06$	0,01006	049	3,99510	3,99512	568	564
$\frac{A}{Q} = 53{,}11$	0,02501	028	3,88553	3,88592	1413	565$_0$
	0,04954	050	3,70814	3,70814	2789	5629
	0,10188	030	3,33164	3,33205	5699	5594
	0,24646	041	2,31118	2,31139	1,013598	5518
$t = 16{,}05$	Wasser [4])	16,090°	4,06940	4,06872	1,000000	
	0,002628	051	4,04971	4,04969	147$_3$	0,0560
	0,003948	088	4,04073	4,04008	221$_6$	562
	0,009182	081	4,00230	4,00177	518$_1$	564
	0,01830	089	3,93591	3,93523	1033	564$_5$
	0,10842	042	3,28701	3,28718	6048	5578
	0,21570	055	2,52991	2,52980	1,011910	5521
	0,4297	15,14°	$s = 1{,}02352$		1,02346	546$_0$
Orig.	2,5015	16,05	$s = 1{,}12533$		1,12533	5005

Digitized by Google

	m	t'	g'	g	s	$\frac{s-1}{m}$
Magnesiumsulfat			g	g		
$\frac{1}{2}MgSO_4$	Wasser	18,003°	4,12580	4,12574	1,000000	
$t = 18{,}00°$	0,002548	17,989	4,10453	4,10475	162₅	0,0638
$Q = 0{,}99866$	0,005093	18,020	4,08430	4,08389	324	636
$A = 60{,}23$	0,01015	17,995	4,04310	4,04320	689	680[11])
$\frac{A}{Q} = 60{,}31$	0,02023	17,980	3,96077	3,96118	1274	630[11])
	0,05023	18,047	3,72410	3,72312	3117	6204
	0,09950[3])	18,033	3,33561	3,33491	6122	6152
	0,19773	18,014	2,57125	2,57094	12035	6087
	0,29459	17,997	1,82549	1,82556	17806	6044
	0,48671[1])	17,994	0,36625	0,36640	1,029101	0,05979
	0,5022	17,90°	$s = 1{,}03000$		1,03000	0,0597₂
Orig.	5,022	17,95	$s = 1{,}26971$		1,26970	0,05371
$t = 14{,}10$	Wasser	14,086°	4,03796	4,03816	1,000000	
$Q = 0{,}99928$	0,002616	096	4,01649	4,01655	167₂	0,0639
$\frac{A}{Q} = 60{,}35$	0,005230	109	3,99524	3,99511	331₁	637
	0,01042	098	3,95300	3,95303	659	632
	0,02077	092	3,86920	3,86932	1306	629
	0,12462	119	3,04563	3,04532	7682	6164
	0,24567	14,092	2,10192	2,10206	1,014980	6098
Zinksulfat						
$\frac{1}{2}ZnSO_4$	Wasser	13,598°	4,02996	4,02999	1,000000	
$t = 13{,}60$	0,001309	590	0,01530	4,01544	112₆	0,0860
$Q = 0{,}99935$	0,002616	575	4,00046	4,00081	225₈	863
$A = 80{,}73$	0,005212	573	3,97208	3,97246	445₁	854
$\frac{A}{Q} = 80{,}79$	0,01039	585	3,91531	3,91552	886	853
	0,09818	621	2,97185	2,97154	8189	8341
	0,18842	13,642	2,01593	2,01529	1,015587	8272
	0,1890	16,11	$s = 1{,}01548$		1,01550	0,0819₈
Orig.	2,493	15,88	$s = 1{,}19352$		1,19385	7776

Digitized by Google

	m	t'	g'	g	s	$\frac{s-1}{m}$
Salzsäure			g	g		
HCl	**Wasser**	17,101°	4,10803	4,10895	1,000000	
$t = 17{,}15$	0,005036	111	4,09603	4,09676	0943	0,01874
$Q = 0{,}99881$	0,01006	125	4,08403	4,08450	1892	1882
$A = 36{,}45$	0,02008	148	4,06013	4,06017	3775	1881
$\frac{A}{Q} = 36{,}49$	0,04990	138	3,98785	3,98808	935	1875
	0,09885	133	3,87047	3,87080	1843	1865
	0,19641 [3])	162	3,63972	3,63948	3633	1850
	0,29247	147	3,41342	3,41348	5382	1840
	0,48278	140	2,97030	2,97052	1,008811	0,01825
	0,4994	17,28	$s = 1{,}00908$		1,00908	0,01819
Orig.	4,994	17,35	$s = 1{,}08386$		1,08390	0,01681
Schwefelsäure						
$\frac{1}{2}H_2SO_4$	**Wasser**	17,321°	4,13022	4,13173	1,000000	
$t = 17{,}40°$	0,005049	343	4,10408	4,10517	2082	0,0412
$Q = 0{,}99877$	0,01009	360	4,07937	4,08014	4020	398
$A = 49{,}03$	0,01512	382	4,05578	4,05612	5879	389
$\frac{A}{Q} = 49{,}09$	0,02014	398	4,03271	4,03275	769	3819
[5])	0,03014	419	3,98710	3,98674	1125	3731
$t = 18{,}05$	**Wasser**	18,032°	4,14163	4,14199	1,000000	
$Q = 0{,}99865$	0,002526	039	4,12801	4,12823	1063	0,0422
$\frac{A}{Q} = 49{,}10$	0,005050	040	4,11487	4,11507	2084	413
	0,01006	040	4,08999	4,09019	4009	398
	0,02005	040	0,04273	4,04293	7668	3823
	0,03001	039	3,99697	3,99720	11208	3735
	0,04980	040	3,90801	3,90822	18096	3634
	0,09864 [1])	048	3,69500	3,69504	3460	3508
	0,14656 [2])[3])	070	3,49074	3,49028	5045	3442
	0,19354	060	3,29220	3,29196	6580	3400
	0,28942	052	2,89072	2,89067	9686	3347
	0,47466 [1])	055	2,12472	2,12458	1,015616	0,03290
	0,4980	17,73	$s = 1{,}01635$		1,01634	0,03281
Orig.	4,980	17,95	$s = 1{,}15238$		1,15234	3059

Digitized by Google

	m	t'	g'	g	s	$\frac{s-1}{m}$
Schwefelsäure (Forts.)			g	g		
$\frac{1}{2}H_2SO_4$	Wasser	13,006°	4,02305	4,02309	1,000000	
$t = 13{,}01$	0,005176	12,997	3,99570	3,99586	210$_6$	0,0407
$Q = 0{,}99943$	0,01035	13,020	3,97015	3,97000	411	397
$\frac{A}{Q} = 49{,}06$	0,01551	13,005	3,94512	3,94517	603	388$_7$
	0,12648	13,031	3,44975	3,44941	4438	3509
	0,25151	13,011	2,91591	2,91587	8565	3406
	0,37672	13,007	2,38933	2,38940	12639	3355
	0,50503	12,998	1,85672	1,85695	1,016758	0,03318
Phosphorsäure						
H_3PO_4	Wasser	17,721°	4,11805	4,11765	1,000000	
$t = 17{,}70°$	0,002572	714	4,09788	4,09760	155$_2$	0,0603
$Q = 0{,}99871$	0,005142	706	4,07836	4,07824	305$_1$	593
$A = 98{,}00$	0,01025	685	4,04053	4,04083	595	580
$\frac{A}{Q} = 98{,}13$	0,02042	683	3,96777	3,96811	1158	5668
	0,03056	687	3,89672	3,89698	1708	5590
	0,04065[7])	704	3,82678	3,82670	2252	5540
	0,05072[8])	663	3,75652	3,75726	2790	5501
	0,10046	696	3,41844	3,41852	5412	5387
	0,19951	749	2,75459	2,75351	10560	5292
	0,29716	701	2,10436	2,10434	15584	5246
	0,49057	719	0,82788	0,82740	1,025469	0,05192
	0,5070	17,58°	$s = 1{,}02628$		1,02627	0,05181
Orig.	5,070	17,84	$s = 1{,}25157$		1,25162	0,04963
Weinsäure						
$\frac{1}{2}C_4H_6O_6$	Wasser	17,510°	4,11436	4,11417	1,000000	
$t = 17{,}50$	0,002547	500	4,10197	4,10197	94$_4$	0,0371
$Q = 0{,}99875$	0,005091	489	4,09000	4,09021	185$_6$	364
$A = 75{,}01$	0,01014	476	4,06684	4,06731	362$_7$	358
$\frac{A}{Q} = 75{,}10$	0,02022	482	4,02216	4,02251	709$_4$	3509
	0,05020	483	3,88943	3,88977	1737	3461
	0,09942	509	3,67375	3,67357	3411	3431
	0,19741	506	3,24562	3,24549	6724	3406
	0,24618[6])	508	3,03328	3,03310	8368	3399
	0,44135	517	2,18658	2,18617	1,014924	0,03381
	0,5020	17,52°	$s = 1{,}01694$		1,01694	0,03374
	1,004	18,9	$s = 1{,}03350$		1,03361	3348
Orig.	5,020	17,4	$s = 1{,}1632$		1,1632	3251

	m	t'	g'	g	s	$\frac{s-1}{m}$
Monochloressigsäure			g	g		
$C_2H_3ClO_2$	Wasser	16,819°	4,03285	4,08287	1,000000	
$t = 16{,}82^0$	0,002537	799	4,06961	4,07000	99$_6$	0,0393
$Q = 0{,}99887$	0,005070	773	4,05686	4,05772	194$_6$	384
$A = 94{,}46$	0,01010	738	4,03259	4,03411	377$_4$	374
$\frac{A}{Q} = 94{,}57$	0,02014	803	3,98793	3,98825	732$_3$	363$_7$
	0,05001	832	3,85318	3,85295	1779$_5$	3559
	0,09904	856	3,63406	3,63335	3479	3513
	0,20363	815	3,16830	3,16841	7078	3476
	0,30390	836	2,72622	2,72585	1,010503	3456
	1,00 [9])	16,82°	$s = 1{,}0332$		(1,0332)	(0,0332)
	2,003 [9])	17,2	$s = 1{,}0653$		(1,0654)	(0,0327)
Orig.	5,000	16,82	$s = 1{,}1603$		1,1603	0,03207
	10,00	19,2	$s = 1{,}3048$		1,3067	0,03067
Essigsäure	Wasser	17,915°	4,12420	4,12941	1,000000	
$C_2H_4O_2$	0,005008	920	4,11822	4,11882	47$_2$	0,0094$_1$
$t = 17{,}95^0$	0,01001	926	4,11253	4,11301	92$_1$	92$_1$
$Q = 0{,}99867$						
$A = 60{,}00$	0,01997	924	4,10089	4,10141	181$_9$	91$_1$
	0,04962	923	4,06644	4,06699	448	904
$\frac{A}{Q} = 60{,}08$	0,09830	934	4,01056	4,01090	883	898
	0,19519	952	3,89993	3,89989	1742	892
	0,29066	968	3,79151	3,79113	2584	889
	0,47978	957	3,57604	3,57587	1,004250	886
	0,4965	17,66°	$s = 1{,}00439$		1,00438	882
	0,9930	17,95			1,00870	875
Orig.	4,965	17,48	$s = 1{,}03959$		1,03944	0,00794
Zucker	Wasser	17,410°	4,11426	4,11407	1,000000	
$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,001257	398	4,09229	4,09233	168$_3$	0,133$_9$
$t = 17{,}40^0$	0,002512	388	4,07046	4,07069	335$_8$	133$_7$
$Q = 0{,}99877$	0,005006	378	4,02754	4,02797	666$_5$	1331
$A = 342{,}07$	0,009976	372	3,94208	3,94263	1327	1330
$\frac{A}{Q} = 342{,}49$	0,02477	372	3,68800	3,68855	3294	13296
	0,04906	378	3,27180	3,27204	6518	13284
	0,09742	392	2,44334	2,44350	12931	13273
	0,21620	390	0,41381	0,41405	1,028639	0,13246
	0,2477	17,65°	$s = 1{,}03278$		1,03279 [10])	0,1323$_8$
Orig.	2,477	16,6	$s = 1{,}31677$		1,31651	0,12777

Anmerkungen. 1) Temperaturcoefficient bestimmt. — 2) Längere Pause vorhergegangen. — 3) Neuer Cocon. — 4) Anfangsvolumen = 1902 ccm. — 5) Ruhelage der Waage beobachtet. — 6) Concentrationen in engeren Intervallen. — 7) Cocon frisch geknüpft. — 8) Hier wurden 20 statt 40 ccm hinzugefügt. — 9) Erst später hergestellte Lösungen. — 10) Unsichere Notirung im Protokoll. — 11) Hier liegt eine unaufgeklärte Störung oder ein Irrthum im Protokoll vor.

Digitized by Google

8. Anschlusszahlen für stärkere Lösungen.

Um unsere Zahlen mit den z. B. von Gerlach[1]), Marignac[2]), Oudemans[3]), F. Kohlrausch[4]) gegebenen Tabellen für stärkere Lösungen vereinigen zu können, haben wir den Gehalt unserer Originallösung (meistens $m = 5$) nach ihrer Dichtigkeit aus jenen Tabellen entnommen.

Ueber Monochloressigsäure sind keine Daten bekannt. Unsere Originallösung wurde durch Auflösung von 94,42 g zu dem Volumen 200 cc bereitet. Die Säure war aus solcher von Trommsdorff zweimal umkrystallisirt, mässig warm getrocknet, dann einige Tage im Exsiccator gestanden und zeigte einen Schmelzpunkt von 62,5°.

Um alles (ausser $ZnSO_4$) auf dieselbe Temperatur (18°) umzurechnen dienten die von Gerlach für NaCl, Na_2CO_3, $MgSO_4$, Weinsäure, Zucker, von Marignac für HCl und H_2SO_4 gegebenen Daten. Für H_3PO_4 stellte Hr. Forch einige Ausdehnungscoefficienten zur Verfügung; zwei starke Lösungen waren von F. K. beobachtet worden[5]). Graphische Darstellungen

---

1) Gerlach, Spec. Gew. der Salzlösungen. Freiberg 1859: NaCl, Na_2CO_3, $MgSO_4$, Weinsäure. — Fresenius Zeitschr. **8.** p. 260: Zucker, $ZnSO_4$. Die geradlinige Interpolation Gerlach's, welche bis zu Fehlern von 5 Einheiten der 4. Decimale führen kann, wurde dabei, wenn nöthig, durch eine richtige ersetzt.

2) Marignac, Arch. des Sc. phys. **39.** p. 283 ff.; Lieb. Ann. 8. Suppl. p. 370—387: HCl und von H_2SO_4 die Wärmeausdehnung.

3) Oudemans, Sp. Gew. der Essigsäure. Bonn 1866; in Landolt u. Börnstein, Tab. 2. Aufl. 1893. p. 202: Essigsäure; durch Mittelnahme aus drei benachbarten Werthen wurde den nur in 4 Stellen gegebenen Decimalen die fünfte zugefügt.

4) Kohlrausch, Pogg. Ann. **159.** p. 233. 1876: HCl, H_2SO_4 und H_3PO_4. Die hier gegebenen 4 Decimalen wurden aus den Originalbeobachtungen auf 5 Decimalen ergänzt. Die Tabelle für H_3PO_4 beruhte in ihren absoluten Gehalten auf einem Werthe von Watts für eine starke Säure. Die verdünnteste Lösung scheint einen Fehler zu enthalten und wurde nicht benutzt.

5) Um $(s - 1)/m$ von einer Temperatur t_1 auf t_2 zu corrigiren, rechnet man am einfachsten nach folgenden Formeln. S sei die Dichte der Lösung bei t, bezogen auf Wasser von 4°; die Dichte des Wassers bei t sei Q, also $s = S/Q$. Ferner stelle

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dt} = -\frac{1}{S}\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{m}\frac{dm}{dt}$$

Digitized by Google

der Ausdehnung erlaubten eine genügende Interpolation, wo eine solche nöthig war. Zwischen den für 15° und 20° gegebenen Dichten der Essigsäure von Oudemans ist linear interpolirt worden.

In Tab. V sind p die Gewichtsprocente; die m und s haben die bekannte Bedeutung.

Tabelle V.

Stärkere Lösungen.

	p	$s_{15/15}$	$\frac{s-1}{m}_{15}$	m_{18}	$\frac{s-1}{m}_{18}$
NaCl	5 %	1,03624	0,04096	0,8841	0,04071
nach	10	1,07335	4002	1,8312	3981
Gerlach	15	1,11146	3915	2,8440	3897
	20	1,15107	3843	3,9267	3827
	25	1,19228	3778	5,0834	3764
$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	4 %	1,04201	0,05352	0,7841	0,05319
nach	6	1,06309	5253	1,2000	5224
Gerlach	8	1,08430	5161	1,6319	5135
	10	1,10571	5077	2,0800	5054
	12	1,12740	5001	2,5448	4981
	14	1,14950	4933	3,0270	4915
$\frac{1}{2}MgSO_4$	5 %	1,05154	0,05909	0,8716	0,05889
nach	10	1,10529	5742	1,8321	5728
Gerlach	15	1,16222	5609	2,8895	5599
	20	1,22212	5478	4,0511	5472
	25	1,28478	5345	5,3238	5341

die mittlere Ausdehnung der Lösung und

$$\frac{1}{w}\frac{dw}{dt} = -\frac{1}{Q}\frac{dQ}{dt}$$

diejenige des Wassers zwischen t_1 und t_2 vor. Dann ist

$$\frac{d}{dt}\frac{s-1}{m} = \frac{d}{dt}\frac{\frac{S}{Q}-1}{m} = \frac{1}{Qm}\left(\frac{dS}{dt} - \frac{S-Q}{m}\frac{dm}{dt} - \frac{S}{Q}\frac{dQ}{dt}\right)$$

$$= -\frac{1}{Qm}\left(-\frac{Q}{v}\frac{dv}{dt} + \frac{S}{w}\frac{dw}{dt}\right) = \frac{1}{m}\left(-\frac{1}{v}\frac{dv}{dt} + s\frac{1}{w}\frac{dw}{dt}\right).$$

Die Correction beträgt also

$$\Delta\frac{s-1}{m} = (t_1 - t_2)\frac{1}{m}\left(\frac{1}{v}\frac{dv}{dt} - s\frac{1}{w}\frac{dw}{dt}\right).$$

Für grosse Verdünnungen, wenn man

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dt} = \frac{1}{w}\frac{dw}{dt} + c\,.\,m$$

setzt, geht diese Formel in die einfachere über

$$\Delta\frac{s-1}{m} = (t_1 - t_2)\left(c - \frac{s-1}{m}\frac{1}{w}\frac{dw}{dt}\right).$$

Digitized by Google

		$s_{18\,4}$	$s_{18\,18}$	m_{18}	$\frac{s-1}{m}_{18}$
HCl	$HCl + 100\,H_2O$	1,00858	1,00993	0,5490	0,01809
nach	$HCl + 50\,H_2O$	1,01801	1,01936	1,0868	1781
Marignac	$HCl + 25\,H_2O$	1,03555	1,03693	2,1282	1735
	$HCl + 12{,}5\,H_2O$	1,06772	1,06915	4,0828	1694
	$HCl + 6{,}25\,H_2O$	1,12131	1,12281	7,5267	1632

	p	t	$s_{t/4}$	$s_{18/18}$	m_{18}	$\frac{s-1}{m}_{18}$
HCl	4,741%	14,13°	1,02311	1,02360	1,3296	0,01775
nach	9,809	14,60	1,04823	1,04865	2,8182	1726
F. Kohlrausch	19,504	13,95	1,09804	1,09775	5,866	1667
	29,51	14,56	1,15012	1,14968	9,295	1610
	39,03	12,0	1,19879	1,19632	12,793	1535
$\frac{1}{2}\,H_2SO_4$	10,046	17,9	1,06727	1,06873	2,187	3144
nach	19,95	17,6	1,14120	1,14250	4,642	3069
F. Kohlrausch [1])	24,89	17,5	1,18007	1,18134	5,989	3028
	29,92	18,6	1,21983	1,22191	7,446	2980
	34,87	18,28	1,26130	1,26320	8,970	2934
	39,79	18,0	1,30379	1,30554	10,581	2887
	49,61	18,58	1,39416	1,39649	14,111	2810
	59,95	17,4	1,50198	1,50340	18,358	2742
	71,46	18,62	1,63097	1,63374	23,78	2665
	75,01	18,57	1,67303	1,67583	25,60	2640
	82,06	17,4	1,75561	1,75739	29,37	2579
	87,52	18,52	1,80208	1,80504	32,18	2502
	95,20	17,5	1,83802	1,83988	35,67	2354
	99,37	18,45	1,83485	1,83779	37,20	2252
Nach		18,0	1,01501	1,01637	0,500	3274
Forch		18,0	1,03076	1,03214	1,000	3214
		18,0	1,06171	1,06313	2,000	3156
H_3PO_4	10,25	13,1	1,05669	1,05688	1,1039	5152
nach	20,05	16,2	1,11496	1,11582	2,2798	5080
F. Kohlrausch [1])	30,52	13,0	1,18525	1,18469	3,684	5013
	36,90	13,2	1,23075	1,23007	4,625	4974
	49,80	12,8	1,33243	1,33108	6,755	4901
	67,80	15,7	1,49363	1,49385	10,321	4785
	78,93	12,5	1,60979	1,60727	12,928	4697
	87,07	14,4	1,70146	1,70049	15,088	4643

1) F. K., Pogg. Ann. l. c. — Die Dichtigkeit der verdünntesten Lösung von 5 Proc. ist als ungenau nicht benutzt.

	p	$s_{15\,15}$	$\frac{s-1}{m}_{15}$	m_{18}	$\frac{s-1}{m}_{18}$
$\frac{1}{2}C_4H_6O_6$	10 %	1,04692	0,03364	1,3935	0,03341
nach	20	1,09693	3317	2,919	3298
Gerlach	30	1,15047	3273	4,591	3256
	40	1,20785	3230	6,381	3215
	50	1,26962	3188	8,441	3176
	57,9	1,3220	3157	10,181	3145

	p	$s_{18\,18}$	m_{18}	$\frac{s-1}{m}_{18}$
$C_2H_4O_2$	6 %	1,00882	1,007	0,00875
nach	12	1,01737	2,032	0855
Oudemans	18	1,02574	3,073	0837
	23	1,03231	3,952	0817
	29	1,03972	5,019	0791
	40	1,05162	6,970	0741
	56	1,06490	9,925	0654
	68	1,07081	12,123	0584
	84	1,07262	14,996	0484
	90	1,06958	16,026	0434
	100	1,05340	17,53	0305

	p	$s_{17,5\,17,5}$	$\frac{s-1}{m}_{17,5}$	m_{18}	$\frac{s-1}{m}_{18}$
Zucker	8 %	1,03185	0,13214	0,2411	0,13206
nach	9	1,03596	0,13210	0,2728	13202
Gerlach	16	1,06561	13179	0,4979	13172
	30	1,12959	13097	0,9895	13092
	43	1,19499	12996	1,5005	12992
	54	1,25516	12893	1,9794	12890
	75	1,38334	12654	3,030	12652

	p	$s_{15\,15}$	$\frac{s-1}{m}_{15}$	$m_{13,6}$	$\frac{s-1}{m}_{13,6}$
$\frac{1}{2}ZnSO_4$	5,611 %	1,0593	0,08052	0,7366	0,0806
nach	8,416	1,0905	7960	1,1376	797
Gerlach,	11,221	1,1236	7912	1,5629	792
Fresenius'	14,027	1,1574	7825	2,0124	783
Zeitschr.	16,832	1,1933	7767	2,490	777
8. Jahrg.	19,637	1,2315	7726	2,998	773
p. 260	22,443	1,2709	7666	3,535	767
	25,248	1,3100	7565	4,100	757
	28,054	1,3532	7509	4,706	751
	30,859	1,3986	7454	5,350	746
	33,664	1,4451	7384	6,030	739

Digitized by Google

9. Uebersicht für 18° in Tabelle VI.

Die Temperaturen unserer Lösungen (Tab. IV) liegen (wenn man von $ZnSO_4$ absieht), zwischen 16 und 18,5°. Wir reduciren nach dem p. 20 und 30 gegebenen dieselben wie die vorigen auf 18°. Bei H_2SO_4, Na_2CO_3, $MgSO_4$ etc. sind beide Beobachtungsreihen zu Mittelwerthen vereinigt. Zugleich runden wir die Concentrationen m ab. Wo aus dieser Aenderung eine Aenderung der $(s-1)/m$ hervorgeht, ist die letztere mittels Tangenten an einer graphischen Darstellung von $(s-1)/m$ mit $m^{1/3}$ als Abscisse fehlerlos bewerkstelligt worden.

Aus den in Tab. V gegebenen Zahlen sind durch ebendieselbe graphische Darstellung Werthe für grössere runde m abgeleitet worden, die, soweit diese Ableitung[1]) in Frage kommt, noch in der letzten Stelle bis auf wenige Einheiten als sicher angesehen werden können.

Ausser den Concentrationen m ist deren reciproker Werth v die „Verdünnung" der Lösung gegeben. (Vgl. Tab. VI p. 35.)

10. Das „Molecularvolumen" der Körper in Lösung.

Die Dichtigkeit der Lösung auf Wasser von 4° bezogen sei $= S$; 1 l wiegt also $1000\,S$ g. Unsere Dichtigkeiten s beziehen sich auf Wasser von der Temperatur der Lösung; dessen Dichtigkeit sei Q. Also ist $s = S/Q$.

In 1 l sind m g-Molecüle (bez. Aequivalente) des Körpers gelöst. Bezeichnet A dessen Molecular- (bez. Aequivalent-) Gewicht, so sind im Liter also

$$(1000\,S - m\,A)\text{ g oder }\frac{1000\,S - m\,A}{Q} = 1000\,s - m\,\frac{A}{Q}\text{ ccm}$$

Wasser enthalten.

Φ bedeute das Molecül- (bez. Aequivalent-) Volumen des

---

1) Diese oder eine ähnliche Darstellung verdient für solche Interpolationen dringend empfohlen zu werden. Die specifische Verdichtung $(s-1)/m$ ist viel weniger veränderlich als s oder $s-1$ selbst. $m^{1/3}$ oder in anderen Fällen eine andere Potenz von m als Abscisse vermehrt noch die Sicherheit. Denn die Genauigkeit der Curven-Ziehung wird bei der gestreckteren Gestalt und durch das Zusammenrücken der für grössere Concentrationen meist weiter auseinanderliegenden Beobachtungspunkte eine viel grössere, als wenn man m selbst als Abscisse nehmen würde.

Mol. Conc. der Lösung g-Mol. Liter	Mol. Verd. Liter g-Mol.	Natrium-chlorid NaCl	Natrium-carbonat $\frac{1}{2}Na_2CO_3$	Magnes.-Sulfat $\frac{1}{2}MgSO_4$	Salz-säure HCl	Schwef.-säure $\frac{1}{2}H_2SO_4$	Phosphor-säure H_3PO_4	Wein-säure $\frac{1}{2}C_4H_6O_6$	Monochlor-essigsäure $C_2H_3ClO_2$	Essig-säure $C_2H_4O_2$	Rohr-zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	Zink-sulfat $\frac{1}{2}ZnSO_4$ 13,6°
		$A = 58{,}51$	53,06	60,23	36,45	49,03	98,00	75,01	94,46	60,00	342,1	80,73
m	v	$\frac{s-1}{m}$										
0,00125	800										0,1338o	0,0872o
0,0025	400		0,05584	0,0637		0,04217	0,06037	0,03305	0,03928		1336o	860o
0,005	200	0,04220	5615	635	0,01870	4116	5934	3640	3841	0,00941	1330o	857o
0,01	100	4244	5616	629o	1878	3978	5807	3573	3737	920	13293	853o
0,02	50	4237	5618	(628)	1877	3818	5670	3507	3639	991	1328o	849o
0,025	40		5623								13287	
0,03	33,3					3730	5592					
0,05	20	4222	5602	6205	1872	3633	5501	3457	3559	904	13275	841o
0,1	10	4202	5563	6152	1861	3505	5386	3427	3512	898	13263	834o
0,2	5	4179	5503	6086	1846	3395	5290	3402	3477	892	13242	827o
0,25	4		5490	6063				3395			1323o	
0,3	3,33	4160	(5468)	6042	1836	3342	5242	(3390)	3457	889	1322o	821o
0,5	2	4127	5400	5975	1821	3284	5188	3373	(3416)	885	1317o	813o
1	1	4062	5267	5863	1788	3214	5152	3350	(3368)	874	1310o	800o
2	$^1/_2$	3965	5065	5706	1744	3157	5094	3321	(3312)	855	1287o	784o
3	$^1/_3$	3887	4918	5586	1717	3117	5047	3293	(3268)	839	1266o	773o
4	$^1/_4$	3823		5477	1694	3085	5002	3268	(3230)	819		760o
5	$^1/_5$	3769		5373	1677	3058	4964	3249	3197	793		749o
7	$^1/_7$				1642	2995	4892	3203	3141	739		
10	$^1/_{10}$				1599	2903	4798	3148	3060	652		
12	$^1/_{12}$				1558	2855	4735			588		
15	$^1/_{15}$					2733	4647			485		
20	$^1/_{20}$					2718						
25	$^1/_{25}$					2647						
30	$^1/_{30}$					2563						
35	$^1/_{35}$					2388						

Digitized by Google

Körpers vor der Lösung in Kubikcentimern. Dann betrug das Gesammtvolumen Wasser + Körper vor der Auflösung $(1000\,s - m\,A/Q + m\,\Phi)$ ccm. Die Gesammtcontraction durch die Auflösung wird also für die Menge Lösung, welche nachher 1 l einnimmt, in Kubikcentimetern gegeben durch

$$1000\,(s-1) + m\left(\Phi - \frac{A}{Q}\right).$$

Das ist alles, was man aus der Beobachtung schliessen kann. Ueber die Einzelvolumina des Körpers und des Wassers in der Lösung, wenn man überhaupt noch so scheiden darf, wird natürlich nichts ausgesagt.

Der Sprachgebrauch pflegt aber, unter der Annahme, das Wasser habe keine Volumänderung erlitten, die gesammte Contraction dem gelösten Körper zuzuschreiben. Nennt man unter dieser Vorstellung φ das *Molecularvolumen des Körpers in Lösung,* so ist also

$$m\,\Phi - m\,\varphi = 1000\,(s-1) + m\left(\Phi - \frac{A}{Q}\right)$$

oder

$$\varphi = \frac{A}{Q} - 1000\,\frac{s-1}{m}.$$

Mit ähnlicher Berechtigung könnte man die Contraction *lediglich dem Wasser* zuschreiben[1]): 1 ccm des letzteren würde dann eine Volumverminderung

$$\frac{1000\,(s-1) + m\left(\Phi - \frac{A}{Q}\right)}{1000\,s - m\,\frac{A}{Q}} = 1 - \frac{1000 - m\,\Phi}{1000\,s - m\,\frac{A}{Q}}$$

erfahren haben; mit anderen Worten es wäre:

$$\frac{1000 - m\,\Phi}{1000\,s - m\,\frac{A}{Q}}$$

1) Hr. Traube in seiner schätzbaren Uebersicht über Molecularvolumina in Lösung (Chem. Ber. 1892. p. 2989; Zeitschr. f. anorgan Chem. **3.** 1892) hält es für wahrscheinlich, dass (von Krystallwassereinflüssen abgesehen) nur der gelöste Körper sein Volumen ändert und dass diese Aenderung der Dissociation zuzuschreiben ist. Allein da die Dissociation doch eben durch die Anwesenheit des Wassers geschieht, da also eine *Wechsel*wirkung zwischen Körper und Wasser besteht, so erscheint jene Annahme doch nicht ohne weiteres begründet.

das *Verhältniss der Volumina* einer und derselben Wassermenge nach und vor der Auflösung des Körpers. Da wir nachher φ geben (Tab. VII), so sei für bequeme Umrechnungen mittels dieser Zahlen bemerkt, dass man für jenes Volumverhältniss auch offenbar schreiben darf:

$$\frac{1000 - m\,\Phi}{1000 - m\,\varphi},$$

also für die Contraction des Wasservolumens

$$m(\Phi - \varphi)/(1000 - m\,\varphi),$$

oder bei grosser Verdünnung $^1/_{1000} \cdot m(\Phi - \varphi)$.

Tab. VII p. 38 enthält also als Function der Concentration m der Lösungen das *„Volumen φ von 1 g-Molecül (bez. Aequivalent) des Körpers in Lösung"*.

Am Fuss der Tabelle finden sich die Molecularvolumina Φ der Körper im ungelösten Zustande. Die Dichtigkeiten von Zucker, Weinsäure, Monochloressigsäure[1]) wurden durch Schweben in einem Gemisch von Chloroform und Benzol bestimmt. NaCl nach Retgers, H_2SO_4 nach F. K., $C_2H_4O_2$ Oudemans; HCl, H_3PO_4 und $MgSO_4$, $ZnSO_4$, Na_2CO_3 wasserfrei nach den Angaben in Landolt und Börnstein's Tabellen. m_∞ bedeutet g-Molecül/Liter für die ungelösten Stoffe.

Graphische Darstellungen von $(s-1)/m$ s. Fig. 1 und 2, Bd. 50, p. 121. Wir schliessen hier noch eine Figur mit den Molecularvolumen φ an (vgl. p. 39). Dieselben wachsen ausnahmslos mit der Concentration.

Bekannt ist, dass die „Volumina" einer nicht unbeträchtlichen Anzahl von Stoffen, bei uns Na_2CO_3, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, in verdünnter Lösung „negativ" erscheinen.

Man hat in dem Gange von φ zweierlei zu unterscheiden, nämlich erstens das längst bekannte, durch die Untersuchungen von Kremers, Gerlach, Mac Gregor[2]) und viele Andere festgestellte *allmähliche Ansteigen für stärkere Lösungen*, welches

1) Zucker 1,593 (Maumené 1,594, Landolt u. Börnstein); Weinsäure 1,759 (J. Schiff 1,764, Buignet 1,739 aus Landolt und Börnstein. 1. Aufl. In der zweiten fehlt Zucker und Weinsäure wird, offenbar irrthümlich, zu 1,1764 gegeben). Monochloressigsäure 1,65. Alle Zahlen gelten für 18/4.

2) Mac Gregor, Trans. Roy. Soc. Canada **3.** p. 19. 1890.

Digitized by Google

Tabelle VII.

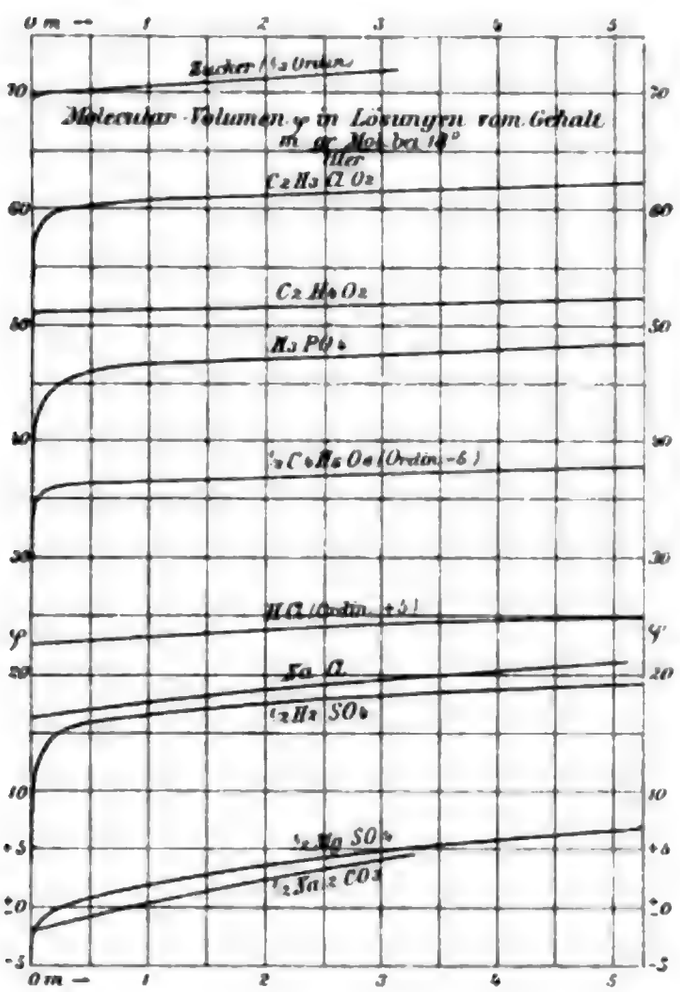
Volumen v eines g-Molecüls(-Aequivalents) in Kubikcentimetern bei 18° in Lösung.

m	v	18°: NaCl	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	$\frac{1}{2}MgSO_4$	HCl	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	H_3PO_4	$\frac{1}{3}C_6H_8O_7$	$C_2H_3ClO_2$	$C_2H_4O_2$	Zucker	$\frac{1}{2}ZnSO_4$ (13,6°)
125	800	ccm									208,7	−6,4
0		g-Mol.										
0,025	400		−2,71	−3,42		6,93	37,74	38,08	55,44		208,9	−5,2
0,005	200	16,39	−3,02	−3,21	17,80	7,94	38,79	38,71	56,31	50,67	209,5	−4,9
0,01	100	16,15	−3,03	−2,65	17,72	9,32	40,06	39,38	57,35	50,88	209,59	−4,5
0,02	50	16,22	−3,05	(−2,5)	17,73	10,92	41,43	40,04	58,33	50,97	209,63	−4,1
0,025	40		−3,10								209,65	
0,03	33,3					11,80	42,21					
0,05	20	16,37	−2,89	−1,74	17,78	12,77	43,12	40,54	59,13	51,04	209,77	−3,3
0,1	10	16,57	−2,50	−1,21	17,89	14,05	44,27	40,84	59,60	51,10	209,89	−2,6
0,2	5	16,80	−1,90	−0,55	18,04	15,14	45,23	41,09	59,95	51,16	210,10	−1,9
0,25	4		−1,77	−0,32				41,16			210,22	
0,3	3,33	16,99	(−1,55)	−0,11	18,13	15,67	45,71	(41,21)	60,14	51,19	210,3	−1,3
0,5	2	17,32	−0,87	+0,56	18,29	16,25	46,25	41,37	60,43	51,23	210,8	−0,5
1	1	17,97	+0,46	+1,68	18,62	16,96	46,61	41,61	(60,9)	51,34	211,5	+0,8
2	$^1/_2$	18,94	+2,48	+3,25	19,06	17,53	47,19	41,90	(61,5)	51,53	213,8	+2,4
3	$^1/_3$	19,72	+3,95	+4,45	19,33	17,93	47,66	42,18	(61,9)	51,69	215,9	+3,5
4	$^1/_4$	20,36		+5,54	19,56	18,25	48,11	42,43	(62,3)	51,86		+4,8
5	$^1/_5$	20,90		+6,58	19,73	18,52	48,49	42,62	62,62	52,14		+5,9
7	$^1/_7$				20,08	19,15	49,21	43,08	63,17	52,69		
10	$^1/_{10}$				20,51	20,07	50,15	43,63	63,99	53,56		
12	$^1/_{12}$				20,92	20,55	50,78			54,20		
15	$^1/_{15}$					21,17	51,66			55,23		
20	$^1/_{20}$					21,92						
25	$^1/_{25}$					22,63						
30	$^1/_{30}$					23,47						
35	$^1/_{35}$					25,22						
	Φ	=27,2	21,4	22,7	44?	26,72	52,0	42,6	57,3	57,0	214,8	23,1
	m_∞	=37	47	44	23?	37,4	19,2	23,5	17,5	17,5	4,66	43

Digitized by www.

von J. Traube (l. c.) übersichtlich zusammengestellt und discutirt worden ist.

Sieht man von den ganz concentrirten Lösungen ab, die, wie bei Essigsäure und Schwefelsäure, schliesslich nur wenig Wasser enthalten und denen eine sehr starke Contraction durch Wasserzusatz zukommt (Fig. 2, Bd. 50, p. 121), so erfolgt diese „Volumen"-Aenderung sehr allmählich und vielfach beinahe gleichförmig; am stärksten und ungleichförmigsten bei den drei Salzen, besonders bei denjenigen, deren Curven mit negativen Volumina anfangen. Sie äussert sich in unseren Beispielen ohne Ausnahme (auch bei Zucker ziemlich stark) und in den von Traube berechneten Tabellen fast ausnahmslos als eine mit wachsender Verdünnung zunehmende Contraction. [1])



Ganz verschieden hiervon aber ist *bei manchen Körpern das Verhalten in starker Verdünnung*, unterhalb $m = \frac{1}{2}$, welches man bis jetzt so gut wie nicht kannte. Da biegt die Curve stark beschleunigt abwärts und ergiebt z. B. für das „Volumen" der *Schwefelsäure*, welches sich von normaler auf halbnormale Lösung nur von 17,0 bis 16,2 vermindert hat, bei $^1/_{100}$ normal 9,

1) Die Ausnahmen bei Traube sind NH_3, HBr und HJ, alle mit einer freilich unbedeutenden Volumenzunahme mit wachsender Verdünnung und H_3AsO_4 mit merklich constanten Volumina. Für HBr bis 15 Proc. freilich bestätigt sich die Ausnahmestellung nicht in den Bestimmungen von F. K. (Pogg. Ann. **159.** p. 258. 1876), aus denen vielmehr das gewöhnliche Verhalten folgen würde.

Digitized by Google

bei $^1/_{400}$ 7 und scheint auf einen Anfangswerth von etwa 4 zuzulaufen. Jedenfalls ist die Aenderung von $m = 0{,}5$ auf 0 viel grösser, als von ganz concentrirter Säure auf 0,5. Einen ganz ähnlichen Gang verfolgt *Phosphorsäure* (die Gehalte auf das ganze Molecül bezogen), deren Curve überall etwa um 30 höher liegt, als diejenige der Schwefelsäure.

Ein anderes ähnliches Paar bilden *Weinsäure* und *Monochloressigsäure*, deren Abwärtsbiegung aber erst etwa unter $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ normal erheblich wird. Endlich in ungefähr demselben Bereich auch *Magnesium-* und *Zinksulfat*, welches letztere mit $MgSO_4$ nahe zusammenfällt und deswegen nicht gezeichnet ist.

Die übrigen Körper Natrium-Chlorid und Carbonat, Salzsäure, Essigsäure, Zucker lassen im Gegensatz hierzu diese Volumverminderungen in verdünnter Lösung nicht erkennen. Die Schwankungen, welche hier in den äussersten Verdünnungen auftreten, liegen in den Grenzen der Versuchsfehler.

Na_2CO_3 zeigt von etwa $^1/_{40}$ normal an abwärts eine schwache Biegung im anormalen Sinne. Obwohl dieselbe sich in den *beiden* Reihen (Tab. IV) ausspricht, können wir doch nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass hier ein Ausnahmefall von der allgemeinen Regel vorliegt. [1])

Der Zusammenhang der Verdichtungen mit der Lichtbrechung in den Lösungen ist kürzlich im ersten Hefte dieses Bandes dargelegt worden. [2]) Die Beziehungen zu dem electrischen Leitvermögen werden später verfolgt werden.

Die Volumina Φ *der wasserfreien Substanzen* schliessen sich für die Flüssigkeiten Schwefelsäure und Essigsäure natürlich an diejenigen in Lösungen. Auch bei Zucker und Phosphorsäure ist dies der Fall. Das condensirte Gas Salzsäure zeigt einen grossen Sprung. Desgleichen die festen Körper Chlornatrium und noch viel mehr wasserfreies Natriumcarbonat, Magnesium und Zinksulfat [3]), welche letztere Körper aber schon bei den Krystallisationen mit Wasser eine bedeutende

1) Die kleine anfängliche Umbiegung bei Essigsäure ist wohl nicht zufällig. Es wird beabsichtigt, dieselbe mit empfindlicheren Mitteln weiter zu untersuchen.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. **53.** p. 1. 1894.

3) Vgl. hierüber auch Traube, l. c.

Verdichtung erfahren.[1]) Weinsäure und Monochloressigsäure haben ungelöst ein kleineres Volumen als theilweise in Lösung. Sehr wahrscheinlich wird die Anomalie verschwinden, wenn man den geschmolzenen Zustand vergleicht.

Strassburg und Dresden, Juni 1894.

1) Nach den vorhandenen Angaben erfolgen diese Verdichtungen theilweise in unregelmässigen Sprüngen.

3. *Beobachtungen über die Festigkeit bei homogener Deformation; von W. Voigt.*

(Aus den Gött. Nachr. 1893 Nr. 13, p. 521.)

(Hierzu Taf. I Fig. 6—8.)

Nachdem verschiedene Beobachtungen[1]) sehr wahrscheinlich gemacht haben, dass sich die Bedingungen der Festigkeit für ungleichförmig deformirte Körper nicht ohne Weiteres aus denen für gleichförmig deformirte ableiten lassen, erscheint es doppelt nothwendig, um die Verhältnisse einfach und übersichtlich zu machen, die Beobachtungen zunächst auf gleichförmig deformirte Körper zu beschränken. Erst wenn hier die Verhältnisse vollkommen aufgeklärt sind, kann die Untersuchung der complicirteren Fälle mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden. Einen Beitrag zur Kenntniss der Gesetze der Festigkeit in dem fundamentalen Fall gleichförmiger Deformation sucht die folgende Mittheilung zu liefern.

Die allgemeinste gleichförmige Dilatation können wir einem rechteckigen isotropen Prisma ertheilen, wenn wir auf seine Flächenpaare f_x, f_y, f_z beliebige constante normale Drucke X_x, Y_y, Z_z, ausüben. Die entstehenden Deformationsgrössen sind dann

$$(1)\qquad \begin{cases} -x_x = s\,X_x + s_1\,Y_y + s_1\,Z_z, \\ -y_y = s_1\,X_x + s\,Y_y + s_1\,Z_z, \\ -z_z = s_1\,X_x + s_1\,Y_y + s\,Z_z, \\ -y_z = -z_x = -x_y = 0, \end{cases}$$

worin s und s_1 die beiden Elasticitätsmoduln der Längs- und der Querdilatation bei einseitigem Druck darstellen; s ist grösser, s_1 kleiner als Null.

Das Maximum der lineären Dilatation oder der Spannung findet dabei stets der einen Prismenkante parallel statt.

Die bisherigen Beobachtungen über die Festigkeit gleichförmig dilatirter Körper beziehen sich meines Wissens aus-

1) Vgl. S. z. B. A. Sella und W. Voigt, Wied. Ann. **48.** p. 636. 1893. die Vergleichung der Zug- und Biegungsfestigkeit für Steinsalz.

schliesslich auf die beiden Fälle, dass auf ein Flächenpaar (f_x z. B.) entweder ein Zug oder ein Druck ausgeübt wird, die andern Flächenpaare aber frei sind. Im ersten Falle zerfällt dann das Prisma durch die Wirkung der Längsdilatation nach einer Ebene normal zur Zugrichtung, im zweiten entweder durch die Wirkung der Querdilatation nach einer Ebene durch die Druckrichtung, oder durch die Wirkung der Abschiebung eines Theils des Prismas längs einer um 45^0 gegen die Druckrichtung geneigten Ebene. Der letztere Fall, der sich äusserlich schon von den beiden früheren sondert, und bei welchem allem Anschein nach ganz andere Umstände wirken, mag hier ausser Betracht bleiben. Wir erhalten dann für die beiden ersten, wenn P resp. D die parallel X wirkende einseitige Zug- resp. Druckkraft bezeichnet, die massgebenden Formeln

$$(2)\quad x_x = s\,P,\ y_y = z_z = s_1\,P;\ -y_y = -z_z = s_1\,D,\ -x_x = s\,D.$$

Als Bedingung für die Trennung des Zusammenhanges hat nach der Anregung von Michon, wie es scheint, zuerst Saint-Venant[1]) *das Vorhandensein eines bestimmten Grenzwerthes der lineären Dilatation consequent verwendet;* die Ansicht, dass für jede Substanz eine solche characteristische Grenzdilatation existire, findet sich indess schon viel früher, so bei W. Weber, bei F. Neumann und Anderen.

Dieser Auffassung steht gegenüber eine von Clebsch[2]) vertretene, dass der Eintritt einer gewissen der Substanz individuellen *Grenzspannung* die Bedingung für die Trennung ausmache; und zwar soll nach Clebsch diese Grenzspannung ebensowohl ein Zug, als ein Druck sein und beliebig gegen die Trennungsfläche liegen können.

Man wird sich mit der Clebsch'schen Annahme schwer befreunden können; auch wenn man von den Beobachtungsresultaten, welche die Druckfestigkeit viel grösser, als die Zugfestigkeit ergeben haben, ganz absieht, wird man kaum zugeben, dass durch einen allseitig gleichen Druck die Zertrümmerung

---

1) Navier, Résistance des corps solides, herausgegeben von Saint-Venant. 1. p. 6. Paris 1864. Saint-Venant, Sav. étr. 14. p. 233. 1856 u. a. a. O.

2) A. Clebsch, Elasticität. p. 138. Leipzig 1862.

Digitized by Google

eines Körpers herbeigeführt werden kann, wie jene Hypothese verlangt.

Aber auch die andere Anschauung bietet principielle Schwierigkeiten; denn wenn man wirklich nur die Dilatationen ohne Rücksicht auf die sie begleitenden Kräfte massgebend sein lässt, so ist nicht einzusehen, warum ein Körper nicht auch durch gleichförmige Erwärmung bis zur Erreichung jener Grenzdilatation — was eine Temperatur erfordert, die oft erheblich unter dem Schmelzpunkt der Substanz liegt — zertrümmert werden soll.

Diese Ueberlegung macht wahrscheinlich, dass, wenn auch nicht die Maximalspannung, so doch irgend eine Function sämmtlicher Hauptspannungen durch Erreichung eines Grenzwerthes K die Bedingung für den eintretenden Zerfall liefert, und da die Hauptspannung senkrecht zur Trennungsfläche offenbar eine ausgezeichnete Stellung einnimmt, die beiden ihr parallelen aber bei einem isotropen Körper gleichwerthig sind, so stellt für eine Zerreisungsebene senkrecht zur X-Axe die Formel

$$-K = \bar{X}_x - \alpha(\bar{Y}_y + \bar{Z}_z), \tag{3}$$

die denkbar einfachste Verallgemeinerung des Clebsch'schen Ansatzes dar.

Wird das Prisma nur durch Längsdilatation zerrissen, so ist $\bar{X}_x = -\bar{P}_0$, $Y_y = Z_z = 0$ also

$$K = P_0; \tag{3'}$$

wird es nur durch seitlichen Druck zerpresst, so ist $\bar{Y}_y = +\bar{D}_0$, $X_x = Z_z = 0$, also

$$K = \alpha D_0; \tag{3''}$$

die Beobachtung von P_0 und $\bar{D}_0$ würde also zur Berechnung von K und α, nicht aber zur Prüfung des Ansatzes ausreichen.

Bei allseitig gleichem Druck ist

$$X_x = Y_y = Z_z = p$$

also

$$K = (2\alpha - 1)\bar{p}$$

und es genügt, um die Zertrümmerung durch diese Einwirkung unmöglich zu machen, dass

$$(2\alpha - 1) < 0$$

wird.

Die vorliegenden Beobachtungen für Zug- und Druckfestigkeit scheinen für α einen ächten Bruch $< \frac{1}{2}$ zu ergeben und würden so noch mit dem gemachten Ansatz vereinbar sein.

Das allgemeinste Verfahren um ein Prisma in verschiedener Weise gleichförmig zu deformiren, welches mir practisch ausführbar scheint, ist seine einseitige Dehnung oder Compression innerhalb eines Piëzometers d. h. eines mit hochgespanntem Gase erfüllten Raumes. Allerdings sind hier zwei Hauptdrucke stets gleich gross und stets negativ, aber dennoch bietet eine solche Anordnung hinreichende Mannigfaltigkeit, um neue Aufschlüsse zu gewähren.

Für gleichzeitigen Längszug P und seitlichen Druck D würde z. B.

$$x_x = s\,P - 2\,s_1\,D, \quad X_x = -P, \quad K = P + 2\,\alpha\,D$$

werden, und durch Veränderung von D würde sich prüfen lassen, ob im Moment des Zerreissens die Längsdilatation x_x, die Längsspannung X_x oder aber die Function $P + 2\,\alpha\,D$ mit constantem α einen bestimmten, der Substanz individuellen Werth annimmt. Damit das mit 2α multiplicirte Glied neben P, dessen Werth für $D = 0$ oben mit P_0 bezeichnet ist, einen bei der immerhin grossen Unsicherheit der Beobachtungen deutlich merklichen Einfluss gewinnt, muss D möglichst gross, P_0 möglichst klein gemacht, also *eine Substanz von möglichst geringer Zugfestigkeit in einem Raum von möglichst hohem Gasdruck beobachtet werden.*

Zu den am wenigsten dem einseitigen Zug gegenüber festen Körpern gehört Steinsalz, und zwar besonders in Stäben, deren sämmtliche Flächen Würfelebenen parallel liegen; für solche ist $P_0 = 570$ g pro Quadratmillimeter, und es bietet weder die krystallographische Symmetrie, noch die Spaltbarkeit ein Hinderniss für die Anwendung der obigen, zunächst für isotrope Körper gegebenen Entwickelungen.

Da eine Atmosphäre Druck nach neuerem Gebrauch gerade 10 g pro Quadratmillimeter liefert, so wäre es schon bei dieser sehr geringen Zugfestigkeit erwünscht, um dem Glied

Digitized by Google

$2\alpha D$ neben P beträchtlichen Einfluss zu geben, D bis auf 50 bis 60 Atmosphären steigern zu können.

Um die bei so hohen Drucken nothwendig auftretenden technischen Schwierigkeiten zu beseitigen, war die Anwendung besonderer Kunstgriffe erforderlich. Der wichtigste war der, dass ich, um die bei 50—60 Atm. äusserst schwierige vollständige Dichtung des Apparates überflüssig zu machen, den Druck durch die Entwickelung von Kohlensäure aus einer mit dem Piëzometer verbundenen sogenannten „Bombe" mit flüssiger Kohlensäure bewirkte. Hierdurch war nebenbei der Vortheil erreicht, dass die Drucksteigerung von 1 bis 60 Atm. überaus schnell stattfinden konnte, und das war aus mehreren Gründen ein grosser Vortheil.

Die übrigen Vorsichtsmassregeln kommen am besten bei der systematischen Beschreibung der angewandten Apparate zur Sprache, zu welcher ich mich jetzt wende.

Der Apparat zur Hervorbringung und Messung der Grenzspannung, welchen Hr. Bartels in Göttingen nach meiner Angabe ausgeführt hat, ist in Fig. 6 und 7 schematisch dargestellt.

Das zu zerreissende Stäbchen s, welches die früher beschriebene, in der Mitte ein wenig hohl geschliffene Form besitzt, ist mit seinen prismatischen Endstücken in die Fassungen f_1 und f_2 eingekittet. f_1 liegt mit der in die Axe des Stäbchens fallenden Spitze t_1, auf einem stählernen Bügel b auf, der sich beiderseits auf die beiden starken Träger TT stützt. Auf der Spitze t_2 ruht ein stählerner Haken h, an dem die spannende Kraft angreift; das Stäbchen ist in diesem Zustande einer möglichst gleichförmig über den Querschnitt vertheilten Spannung ausgesetzt.

Die Zugkraft liefert die Feder F, die mit dem obern Ende an dem Haken h, mit dem unteren an dem Stahlcylinder C befestigt ist und durch Herunterziehen des letzteren gespannt werden kann. Um die Feder durch die Erschütterung, welche beim Zerreissen des Stäbchens s und beim Zurückschnellen des Hakens h eintritt, möglichst wenig zu schwächen, ist eine Vorrichtung angebracht, um sie sogleich im Beginn der Bewegung aufzufangen. Der untere Theil des Hakens h (vgl. Fig. 7) ist durchbohrt und durch die Oeffnung o der Stahldraht gg hindurchgeführt, sodass der Haken h nach dem Zerreissen des

Stäbchens einen Weg von nur wenigen Millimetern frei zurücklegen kann. Die Einrichtung hat sich sehr bewährt, denn die Feder erwies sich am Ende der bisher angestellten ausgedehnten Versuchsreihe merklich ebenso stark, wie am Anfang.

Um die im Moment des Zerreissens vorhandene grösste Spannung der Feder ablesen zu können, ist an dem Haken h ausser der Feder F noch das Messingrohr RR angebracht, welches mit seinem unteren aufgeschnittenen Theile den Cylinder C, der mit dem untern Ende der Feder verbunden ist, umschliesst. Sein Ende ist durch die aufgeschraubte Hülse H, welche eine Oeffnung, nur wenig grösser, als der Querschnitt des Cylinders C, besitzt, geschlossen. Auf dem Cylinder, der eine Millimetertheilung trägt, gleitet mit sehr geringer Reibung der aufgeschnittene Messingring r.

Wird die Feder durch Herabziehen von C gespannt, so verschiebt die Hülse H den Ring r, und die Stellung seines oberen Randes gestattet, in jedem Moment den Grad der Federspannung zu bestimmen, wenn die Theilung ein für alle Mal graduirt ist.

Reisst das Stäbchen, so schnellt der Haken h, und damit das Rohr R und die Hülse H, einige Millimeter zurück; der Ring r aber, der auf dem stillstehenden Cylinder C sitzt, wird von der Bewegung nicht erfasst und giebt durch seine Stellung ganz zuverlässig die Federspannung im Moment des Zerreissens an.

Der ganze, in Fig. 6 dargestellte Apparat soll nun in einem mit hochgespanntem Gas erfüllten Raum zur Wirkung gelangen. Diesen bietet der in Fig. 8 *in kleinerem Maassstabe* gleichfalls schematisch[1]) dargestellte Recipient dar.

Eine sehr starkwandige hohe Glocke GG von Rothguss, deren lichte Weite am unteren Ende etwa 50 mm beträgt, nach oben aber abnimmt, ruht mit dem am obern Ende angegossenen Ringe DD auf einem an der Wand des Beobachtungsraumes angebrachten Stativ und hängt mit dem unteren Ende frei herab. Mit ihrem Inneren communicirt ein Hahn O, welcher die Verbindung nach oben (M) mit dem bis auf 100 Atmo-

1) Bei der Construction der Figuren ist mehr Werth darauf gelegt, dass jeder Theil deutlich zu erkennen ist, als dass er in richtiger Gestalt und Grösse erscheint.

sphären graduirten Federmanometer, nach links (L) mit der freien Luft, nach rechts (N) mit der Kohlensäureflasche ermöglicht.

In das Innere der Glocke GG lässt sich von unten her in aufrechter Stellung der Zerreissungsapparat (Fig. 6) einschieben; seine stählerne Bodenplatte BB verschliesst dann die Oeffnung von GG und lässt sich durch sechs sehr starke stählerne Schrauben, von denen, um die Figur nicht zu überladen, nur *eine* (SS) gezeichnet ist, gegen den Rand der Glocke pressen. Die auf den Schrauben sitzenden Muttern wirken gegen den an die Glocke angegossenen zweiten Ring AA; die Dichtung wird durch eine eingelegte Scheibe von rothem Hartgummi bewirkt. Damit die Bodenplatte bei dem über 5000 kg betragenden Druck nicht nachgiebt, müssen die Schrauben SS mittelst eines Schlüssels ziemlich fest angezogen werden. Diese Theile sind von Herrn E. Th. Foerster in Berlin sehr zweckentsprechend angefertigt.

Um nun, während der Zerreissungsapparat sich in der Glocke befindet, die Feder F von aussen spannen zu können, tritt der Cylinder C durch die Bodenplatte BB heraus und ist hier mit einer starken *doppelgängigen* Schraube EE verbunden. Ein auf ihr befestigter Schlitten K, welcher auf den Säulen JJ gleitet, verhindert, dass Schraube und Cylinder sich drehen lassen; in Folge dessen kann man durch Drehen einer auf der Schraube EE gehenden Mutter Schraube und Cylinder verschieben und so die Spannung der Feder verändern.

Zum Drehen dieser Mutter ist wegen des starken Druckes in der Glocke und der grossen Reibung in der Stopfbüchse, durch welche C geht, eine beträchtliche Kraft nöthig, und dieser Umstand verlangte eine besondere Construction der Mutter.

Der das Gewinde enthaltende Theil ist PP_1; derselbe befindet sich innerhalb des Ringes UU, weil, je nachdem eine Herein- oder Herausbewegung bezweckt wird, die Mutter nach der einen oder andern Seite einen Widerhalt finden muss. Die Scheibe P_1 enthält sechs Löcher, und in sie greifen sechs Stahlstifte, welche auf der untern Seite der P_1 gleichen Scheibe Q_1 angebracht sind; einer Drehung von Q_1 mit Hülfe der Griffe QQ folgt somit auch die Mutter. Der Ring UU verbietet, diese

Digitized by Google

Bewegung weiter als über 120° auszuführen, hier wird sie durch einen Anschlag begrenzt; indem aber mittelst der Handgriffe QQ die Zapfen aus der Scheibe P_1 herausgehoben und nach einer Rückwärtsdrehung von Q um 120° wieder eingesetzt werden, kann man die Drehung, wenngleich mit kurzen Unterbrechungen, stetig weiterführen. Durch etwa 10 Drittel-Drehungen kann man allmählich und ohne Erschütterungen die Federspannung um etwa 2,5 kg steigern oder vermindern.

Der Gang der Beobachtung ist durch die beschriebene Einrichtung des Apparates vorgezeichnet.

Das in die Fassungen eingekittete Stäbchen (vgl. Fig. 6) wird auf dem Bügel *b* aufgehängt und der Bügel auf die Träger *TT* gelegt, während zugleich der Haken *h* in die untere Fassung greift. Nun wird die Feder leicht gespannt, sodass alle Theile fest zusammenhängen und bei der Bewegung kein Abgleiten stattfinden kann. Sodann wird der Zerreissungsapparat in den Recipienten eingeführt, dieser geschlossen und der Druck gesteigert, darauf die Feder durch Drehung der Mutter P (vgl. Fig. 8) immer stärker gespannt, bis das Stäbchen reisst, was von aussen durch den schwirrenden Ton der zurückschnellenden Feder gut wahrzunehmen ist. Hierauf wird sogleich die Feder durch Rückwärtsdrehen der Mutter P wieder entspannt, um sie nicht unnöthig anzustrengen, sodann die Verbindung mit der Bombe unterbrochen und die mit der Luft hergestellt, der Zerreissungsapparat aus dem Recipienten genommen und die Ablesung gemacht. Vom Beginn des Spannens der Feder bis zum Zerreissen des Stäbchens verfliesst nur der Bruchtheil einer Minute und die ganze Beobachtung ist so bequem und sicher, dass anscheinend nichts zu wünschen bleibt.

Die zuerst beobachtete Substanz war Steinsalz, und zwar in Stäben, deren Flächen sämmtlich Würfelflächen parallel lagen. Nach der trefflichen Uebereinstimmung, welche diese Präparate bei den früheren Zerreissungsversuchen geliefert hatten[1]), glaubte ich auf sehr sichere Resultate rechnen zu können.

Die Präparate, wie früher von Herrn Dr. W. Steeg und Reuter in Homburg gearbeitet, waren der bequemeren Her-

1) A. Sella und W. Voigt, Gött. Nachr. No. 14. p. 501. 1892.

stellung wegen kürzer und weniger hohlgeschliffen, als bei den früheren Versuchen, rissen aber trotzdem fast immer sehr nahe an der dünnsten Stelle. Um sie vor der Wirkung des anscheinend mit der Kohlensäure aus der Bombe in den Recipienten einströmenden Wasserdampfes zu schützen, wurde die freie Partie mit einem Staniolstreifen dicht umwickelt. Aber trotz aller Vorsicht liess sich die frühere Uebereinstimmung der Resultate, sowohl, wenn der Zerreissungsapparat in Luft bei Atmosphärendruck, als im Recipienten benutzt wurde, längst nicht erreichen. Eine zweite Serie von Stäben gab noch mehr wechselnde Resultate, aber zugleich auch Aufschluss wenigstens über eine der Ursachen der Abweichungen.

Die Präparate zeigten zum Theil im polarisirten Lichte deutliche Doppelbrechung, theils in Schichten, welche sie parallel mit Granatoëderflächen ganz durchsetzten, theils in unbestimmten Bereichen, welche sich längs der hohlgeschliffenen Flächen erstreckten. Erstere mochten von dem etwas gestörten Material, letztere, die anscheinend beim Zerreissen verschwanden, von Druck und Erwärmung bei der Bearbeitung herrühren. Alle Präparate aber, bei denen diese, namentlich aber die letztere Art von Störungen in erheblicher Stärke sichtbar waren, gaben eine ganz auffallend grosse Tragfähigkeit und zeigten fast ausnahmslos völlig oder theilweise matte Spaltungsflächen, Dass die Tragfähigkeit durch diese Störungen vergrössert wird, ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass die benutzte Orientierung der Präparate der *geringsten* Zugfestigkeit entspricht.

Herr Reuter hat auf meine Bitte eine dritte Serie dieser Präparate aus bestem Material und mit grösster Vorsicht angefertigt, welche im Polarisationsapparat nur geringe Störungen zeigten. Dieselben haben erheblich bessere Resultate, nämlich nach der Seite zu grösser, wie zu kleiner Zugfestigkeiten geringere Abweichungen ergeben, aber immer noch nicht die frühere Uebereinstimmung geliefert. Es bleibt die Möglichkeit, dass die geringe Länge der Präparate hier von Einfluss gewesen ist, in Folge deren sich vielleicht von den befestigten Enden her bis zur Zerreissungsstelle die Ausgleichung der Spannungen über den Querschnitt nicht genügend vollzogen hatte. Dass die von der früheren abweichende Methode, die

Zugkraft hervorzubringen, einen Einfluss geübt hätte, ist nicht wohl denkbar, da die Spannung der Feder durchaus ruhig und gleichmässig geschah.

Immerhin ist durch die grosse Anzahl der angestellten Beobachtungen trotz ihrer Abweichungen *ein* Resultat vollständig sicher gestellt, welches von fundamentaler Bedeutung ist:

Bei dem gleichförmig dilatirten Prisma ist weder der Betrag der Dilatation, noch der Spannung normal zur Trennungsfläche für das Zerreissen massgebend.

Zur Begründung dieser Behauptung verweise ich auf die folgenden Beobachtungsresultate. Die Zusammenstellung enthält für jedes Stäbchen den Querschnitt Q, die Spannung S der Feder in Grammen, bei welcher das Zerreissen eintrat, den hiervon auf den Quadratmillimeter des Querschnitts kommenden Betrag S/Q, endlich den am Manometer abgelesenen Gas-Ueberdruck D ebenfalls in Grammen pro Quadratmillimeter.

I. Beobachtungen in Luft.

Nr.	Q	S	S/Q	D
1	7,81	5740	740	0
2	7,67	3450	450	0
3	7,53	4930	660	0
4	8,21	3600	440	0
5	8,00	3370	420	0
6	7,74	3470	450	0
7	7,39	4120	560	0
8	7,32	3590	490	0
9	7,30	3800	520	0
10	7,40	4830	650	0
11	7,45	4680	630	0
12	7,07	5490	770	0
13	7,09	5190	730	0

Mittelwerth $S/Q = 578 \pm 36$ bei $D = 0$.

Der Zahlwerth stimmt befriedigend mit dem von A. Sella und mir vor einem Jahre mitgetheilten. [1])

II. Beobachtungen im Recipienten.

Nr.	Q	S	S/Q	D
1	8,23	5540	670	316
2	7,55	3120	420	486
3	7,85	5640	720	532
4	8,26	3340	410	548
5	8,11	3670	450	539
6	4,27	3400	510	530

1) A. Sella, l. c. p. 501.

Nr.	Q	S	S/Q	D
7	7,66	5970	780	539
8	7,70	5570	720	530
9	7,81	5170	660	549
10	7,06	3420	480	502
11	7,16	4310	600	514
12	7,66	4320	560	492
13	7,56	3750	500	520
14	7,48	4340	580	508
15	7,45	4150	560	569
16	6,88	3550	520	530
17	7,00	3670	530	560
18	7,25	3450	480	543
19	7,07	4300	610	539
20	7,33	3250	440	521
21	7,27	3570	490	511
22	7,20	5650	780	550

Mittelwerth $S/Q = 562 \pm 18$ bei $D = 519$.

Ausgeschlossen sind von der Zusammenstellung der Resultate nur 2 (auf die 13 der I. Reihe) resp. 3 (auf die 22 der II. Reihe), welche mit Stäbchen erhalten waren, die jene oben erwähnten Störungen am grellsten zeigten, während angenommen wurde, dass die minder gestörten in ihrer Einwirkung auf das Endresultat durch die hier und da vorhandenen kleinen Scharten und Einschlüsse, die eine Schwächung der Präparate veranlassen mussten, compensirt würden. Sie ergaben S/Q resp. gleich 890, 850, 910, 890, 890, hätten also die absoluten Werthe obiger Mittel nur sehr wenig, die relativen gar nicht geändert.

Aus den obigen Zahlen folgt, da bei den Beobachtungen im Recipienten der Zug der Feder, vermindert um den Druck des Gases, die Spannung im Innern des Stäbchens bestimmt, als Werth der Grenzspannung

$$\text{in Luft } \bar{p} = 580$$
$$\text{im Recipienten } \bar{p} = 40.$$

Was die Längsdilatation betrifft, so gibt hier Formel (1)

$$x_x = s\left(\frac{S}{Q} - D\right) - 2 s_1 D,$$

also, da bei Steinsalz sehr nahe $s_1 = -\frac{1}{4} s$ ist,

$$x_x = s\left(\frac{S}{Q} - \frac{D}{2}\right).$$

Setzt man $\bar{x}_x/\bar{s} = l$, so wird

$$\text{im Recipienten } \bar{l} = 300.$$
$$\text{in Luft } \bar{l} = 580,$$

Es ist also bei den beiden Beobachtungen sowohl die Grenzspannung, als die Grenzdilatation so stark verschieden, dass weder die eine noch die andere für den Moment des Zerreissens charakteristisch sein kann.

Die enormen Differenzen durch Fehlerquellen zu erklären, kann als ganz unmöglich bezeichnet werden.

Die Stahlfeder F, durch welche die Spannung hervorgebracht und gemessen wird, erleidet durch den allseitigen Druck eine minimale Verkleinerung; fast die gleiche aber auch der Massstab, und sonach bleibt dieser Umstand unwirksam.

Die Elasticität der Feder ändert sich durch den Druck nicht, da bei Stahl bis zu viel höheren Inanspruchnahmen hin die Deformationen lineäre Functionen der Kräfte sind, verschiedene Systeme von Kräften sich also einfach superponiren.

An eine directe Einwirkung der Kohlensäure auf die Festigkeit des Steinsalzes darf wohl nicht gedacht werden; die ganze Beobachtung dauerte wenige Minuten, und schliesslich war die Politur der Steinsalzpräparate so vollkommen, als zuvor.

Das obige *negative* Resultat scheint mir sonach durch die Beobachtungen unwiderleglich festgestellt zu sein; ein *positives* zu erschliessen, reichen die Zahlen noch nicht aus, einmal ihrer kleinen Anzahl, und sodann ihrer geringen Genauigkeit wegen.

Ich will aber doch hervorheben, dass die merkwürdige Thatsache, dass im Recipienten, wie in der Luft, *die gleiche Federspannung S/Q pro Quadratmillimeter Querschnitt* ausreichte, um das Zerreissen zu bewirken, auch wenn sie sich bei anderen Substanzen bestätigen sollte, doch kein allgemeines Kriterium für den Eintritt des Zerreissens an die Hand gibt. Es würde daraus zwar für alle Fälle, wo die Querdrucke Y_y und Z_z unter einander gleich sind, gefolgert werden dürfen, dass

$$K = -X_x + Y_y$$

die Bedingung für die Trennung darstellt, aber für den Fall, dass Y_y und Z_z verschieden sind, würde man nichts daraus schliessen können.

Die Einfuhrung der Zerreissungsbedingung (3)

$$K = -X_x + \alpha(Y_y + Z_z)$$

würde mit den obigen Werthen nahezu

$$K = 580, \quad \alpha = 0{,}5$$

ergeben, woraus nach dem p. 46 Gesagten zu schliessen wäre, dass durch *allseitig gleichen* Zug Steinsalz nur sehr schwer zu zerreissen ist.

Die Richtigkeit jenes, nach Widerlegung der gebräuchlichen, denkbar einfachsten allgemeineren Kriteriums würde sich prüfen lassen, wenn es gelänge, ein Steinsalzprisma von der benutzten Orientirung durch einen einseitigen gleichförmigen Druck D_0 parallel Y so zu zertrümmern, dass die Bruchfläche normal zur X-Axe liegt. Dann nimmt jenes Kriterium die Form (3″)

$$K = \alpha D_0$$

an. Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche haben nicht zum Ziele geführt, weil das Steinsalz, welches, wie directe Messungen der Querschnitte der zerrissenen Stäbchen gezeigt haben, einer reinen *Zugkraft* gegenüber nicht merklich plastisch ist, diese Eigenschaft einem *Druck* gegenüber in sehr hohem Maasse besitzt. [1])

Bei diesen Beobachtungen war die Hauptschwierigkeit, den ausgeübten rein normalen Druck gleichförmig über den Querschnitt zu vertheilen. Die Armirung der Endflächen eines gepressten, kurzen Prismas mit Bleiplatten erwies sich als gänzlich unbrauchbar; die ersten Sprünge traten bei sehr kleinen Drucken auf, und die schliessliche Gestalt des Präparates zeigte deutlich, dass die Bleiarmirung die Querdilatation der letzten Querschnitte sehr beinträchtigt hatte.

Ich habe deshalb versucht, bei dem Zerdrücken das analoge Princip anzuwenden, wie beim Zerreissen, nämlich durch Benutzung längerer, in der Mitte hohl geschliffener Stäbe zu bewirken, dass an der schwächsten Stelle, wo das Zerreissen beginnt, die Drucke infolge der beträchtlichen Entfernung von den Befestigungsstellen sich gleichmässig über den Querschnitt vertheilen. Hierbei waren eigene Kunstgriffe anzuwenden, um ein Zerknicken der Stäbe durch eintretende Biegungen zu vermeiden, die aber, wie es scheint, ihren Zweck erfüllt haben. Ich werde über dieselben später berichten, wenn Beobach-

1) F. Auerbach, Wied. Ann. **45.** p. 289. 1892.

tungen mit günstigerem Materiale vorliegen. Hier sei nur bemerkt, dass die Steinsalzstäbe auf der von den Fassungen freien Partie bei einseitigem Druck sich ganz ausserordentlich — wohl bis auf $^5/_4$ der ursprünglichen Querdimensionen — dauernd verdickten, bevor der erste Längssprung auftrat. Die Beobachtung im polarisirten Lichte zeigte das ursprünglich ganz homogene Präparat schliesslich von unzähligen stark doppelbrechenden feinen Schichten parallel Granatoëderflächen durchsetzt, welche offenbar durch Sehiebungen längs dieser Flächen entstanden waren. Die Substanz war sonach ganz verändert, und die Belastung, bei welcher der erste feine Längssprung — überdies noch nahe an der einen Fassung — auftrat, konnte daher nicht mit den obigen Beobachtungen zu theoretischen Schlüssen combinirt werden.

Diese störende Eigenschaft des Steinsalzes macht das Material zu weiteren entscheidenden Beobachtungen unbrauchbar, und ich bin mit Vorarbeiten beschäftigt, ein besseres zu erhalten. Nach dem p. 46 Gesagten ist es keineswegs leicht, ein völlig brauchbares zu gewinnen, da seine Zerreissungsfestigkeit eine ziemlich kleine Grösse nicht überschreiten darf; eben deshalb ist es nicht abzusehen, bis zu welchem Termin Beobachtungen vorliegen können, welche die obigen entscheidenden *negativen* Resultate nach der *positiven* Seite hin ergänzen. So sehe ich mich veranlasst, Vorstehendes als einen ersten Beitrag zur Lösung der fundamentalen Frage nach den Bedingungen der Festigkeit einer homogen deformirten Substanz schon jetzt zu veröffentlichen.

Göttingen, Juni 1893.

4. *Ueber die mit der Vermischung concentrirter Lösungen verbundene Aenderung der freien Energie; von W. Nernst.*[1])

Die Beantwortung der Frage, wie gross die maximale äussere Arbeit ist, die beim Hinzufügen von reinem Lösungsmittel zu einer verdünnten Lösung gewonnen werden kann, bildet zweifellos den Cardinalpunkt der modernen Lösungstheorie; van't Hoff, der dies Problem nach mehrfacher Seite hin behandelte, gelangte bekanntlich zu dem Ergebniss, dass jene Arbeitsgrösse sehr einfach aus dem osmotischen Druck der Lösung zu berechnen ist.

Für diesen osmotischen Drucke fand man (rein empirisch) einige allgemeine Gesetze; ihre Einfachheit wurde von van't Hoff so ungemein glücklich durch die (natürlich hypothetische) Uebertragung der Regel von Avogadro auf die verdünnten Lösungen erklärt; scheinbare Abweichungen fanden durch Annahme von Dissociation oder Polymerisation eine befriedigende Erklärung; ja die Deutung dieser anfänglich befremdenden Abweichungen rückte die Fruchtbarkeit jener Hypothese erst in ein helles Licht.

Im Folgenden wollen wir uns mit der Frage beschäftigen *welches ist die maximale Arbeit, die bei Vermischung zweier concentrirter Lösungen des gleichen Lösungsmittels aber von verschiedenem Gehalt gewonnen werden kann?* Das wesentliche Resultat dieser Untersuchung besteht darin, dass in solchen Fällen häufig *die damit verbundene Wärmeentwickelung jener Arbeitsgrösse gleich ist*, oder dass häufig die *Aenderungen der freien Energie*, wie wir mit v. Helmholtz jene maximale

1) Es war ursprünglich meine Absicht, die in dieser bereits in den „Göttingen Nachrichten" Nr. 12 vom Jahre 1892 veröffentlichten Notiz gezogenen Folgerungen nach der experimentellen Seite hin weiter zu verfolgen. Da ich jedoch durch anderweitige Untersuchungen zu sehr beansprucht diesen Plan aufgeben muss, erlaube ich mir die Notiz unverändert den Lesern der Annalen vorzulegen; nur einige erläuternde Anmerkungen sind hinzugefügt.

Arbeit kurz bezeichnen wollen, *mit denen der Gesammtenergie zusammenfallen.*

Die Aufgabe, die maximale Arbeit zu berechnen, welche bei Vermischung zweier verschiedener beliebig concentrirter Lösungen gewonnen werden kann, ist gelöst, wenn man den Vorgang reversibel leitet und messend verfolgt; man kann die Vermischung auf verschiedene Weise, z. B. durch *isotherme Destillation*, durch *electrolytische Ueberführung*, durch *auswählende Löslichkeit etc.* isotherm und reversibel vollziehen und es reducirt sich dann die experimentelle Bestimmung auf Messungen des *Dampfdrucks*, der *electromotorischen Kraft*, der *Löslichkeit der Componenten des Gemisches in einem beliebigen Lösungsmittel*, u. dgl.

Die Messung der thermischen Begleiterscheinungen kann entweder direct vollzogen oder aber es können jene nach dem zweiten Hauptsatze aus der Aenderung der maximalen Arbeit mit der Temperatur thermodynamisch berechnet werden; der Satz, dass beide Methoden identische Resultate liefern, wird vielleicht von gewissen Gegnern der modernen Lösungstheorie bezweifelt werden, die den zweiten Hauptsatz (jedenfalls absichtlich) zu ignoriren pflegen, mag aber trotzdem hier als unzweifelhaftes, empirisch gewonnenes Factum Verwendung finden.

Bei v. Helmholtz [1]) findet sich die Angabe, dass die electromotorische Kraft zweier gegeneinander geschalteter und mit verschieden concentrirten Zinkchloridlösungen beschickter Calomelelemente von der Temperatur so gut wie unabhängig ist; bei Anwendung zweier Lösungen, die auf 1 g $ZnCl_2$ bez. 0,8 und 9,1992 g H_2O, oder demgemäss auf 1 Mol. $ZnCl_2$ 5,844 bez. 69,52 Mol. H_2O enthielten, betrug die electromotorische Kraft der beiden gegeneinander geschalteten Elemente 0,11541 Volt bei 17,7 bis 21° und 0,11569 Volt bei 35,1 bis 36,1°.

Würde die electromotorische Kraft absolut unveränderlich mit der Temperatur sein, so müsste nach der Formel von v. Helmholtz:

$$E - Q = T\frac{\partial E}{\partial T} = 0,$$

---

1) v. Helmholtz, Ges. Abh. II, p. 991; Sitzungsber. d. Berl. Akad. vom 27. Juli 1882.

d. h. die electromotorische Kraft E würde gleich der Wärmetönung Q des galvanischen Systems sein; da nun der stromerzeugende Prozess hier in nichts anderem als Concentrationsänderungen der beiden electrolytischen Lösungen besteht, so folgt schon aus obiger Beobachtung, dass *die Aenderungen der Gesammtenergie, welche mit dem Vermischen zweier concentrirter* $ZnCl_2$*-Lösungen verbunden sind, mit denen der freien Energie nahe zusammenfallen.*

v. Helmholtz selber hat diesen Schluss aus seiner Beobachtung nicht gezogen, sondern bemerkt nur, dass Wasserzusatz zu $ZnCl_2$-Lösungen Wärme entwickeln muss, was übrigens Thomsen's [1]) Messungen bestätigen und natürlich aus dem obigen Satze gleichfalls folgt; wir wollen nunmehr zusehen, wie genau er in diesem Falle gelten muss.

Zur Berechnung der Wärmetönung Q unseres galvanischen Systems denken wir uns zwei electrochemische Aequivalente durch die beiden gegeneinander geschalteten Elemente hindurchgeschickt; dann werden in dem einen 1 Mol. Zink sich lösen und 2 Mol. Calomel reducirt werden, während im andern 1 Mol. Zink ausfallen und 2 Mol. Calomel sich bilden werden; der stromliefernde Prozess besteht also darin, dass 1 Mol. $ZnCl_2$ aus der concentrirteren Lösung in die verdünntere transportirt wird.

Letzteren Vorgang können wir uns aber auch in der Weise vollzogen denken, dass der Lösung I diejenige Menge entzogen wird, die 1 Mol. $ZnCl_2$ enthält, worauf die Trennung in Salz und Wasser erfolgt; der thermische Effekt dieser Trennung beträgt $W(x_1)$, wenn die Lösung auf 1 Mol. $ZnCl_2$ x_1 Molecüle H_2O enthält und wir unter $W(x_1)$ die Auflösungswärme eines Mol. $ZnCl_2$ in x_1 Molecülen H_2O verstehen. Die freigewordenen x_1 Mol. Wasser werden der Lösung, deren Menge wir uns so gross denken müssen, dass ihre Concentration durch Entziehung von 1 $ZnCl_2$ nicht merklich geändert wird, wieder beigemischt, was einem thermischen Effekte von

$$x_1 \left(\frac{\partial W(x)}{\partial x} \right)_{x = x_1}$$

entspricht.

---

1) Thomsen, Thermochem. Unters. 3. p. 39. 1883.

Somit beträgt der thermische Gesammteffekt

$$x_1 \left(\frac{\partial W(x)}{\partial x}\right)_{x=x_1} - W(x_1).$$

Für die Lösung II beträgt die Wärmetönung des entsprechenden Vorganges

$$x_2 \left(\frac{\partial W(x)}{\partial x}\right)_{x=x_2} - W(x_2)$$

und die Differenz

$$W(x_2) - W(x_1) + x_1 \left(\frac{\partial W(x)}{\partial x}\right)_{x=x_1} - x_2 \left(\frac{\partial W(x)}{\partial x}\right)_{x=x_2} - Q$$

entspricht der gesuchten Wärmetönung.

Leider liegen nicht genügend zahlreiche Beobachtungen über die Verdünnungswärme von Zinkchlorid vor, um die einzelnen Summanden obigen Ausdrucks mit hinreichender Genauigkeit berechnen zu können; immerhin zeigte sich bei annähernder Berechnung der Zahlen Thomsen's auch auf diesem Wege, dass Q und E jedenfalls nicht erheblich verschieden sein können.

Bis zu welcher Genauigkeit durch die obigen Messungen von v. Helmholtz die Gleichheit von Q und E bewiesen ist, kann leicht entschieden werden; aus den Werthen von E ist zu schliessen, dass $\partial E / \partial T$ jedenfalls kleiner als 0,00002, und somit

$$E - Q < 0{,}006 \text{ Volt}$$

ist; da E 0,115 Volt beträgt, so können E und Q höchstens etwa 5 Proc. verschieden sein.

Bis zum gleichen Grade der Genauigkeit ist dadurch bewiesen, dass die beim Vermischen stark concentrirter Zinkchloridlösungen auftretenden Wärmeerscheinungen gleichzeitig die maximale Arbeit angeben, welche bei diesem Vorgang gewonnen werden kann, dass mit anderen Worten die Aenderungen der Gesammtenergie, mit denen der freien Energie (nahe) identisch sind; leitet man den Vorgang reversibel, so dass also das System die maximale Arbeit nach aussen leistet, so findet im Innern keine (beträchtliche) Wärmeerscheinung statt.

Eine noch schärfere Bestätigung des obigen Satzes können wir den Messungen Jahn's [1]) entnehmen, welcher für die electrische (d. h. freie) Energie E und für die chemische Wärme Q,

1) Jahn, Wied. Ann. **28.** p. 21. 1886.

beide Werthe gemessen in g-Cal., nachstehender beider galvanischer Combinationen folgende Werthe durch directe Messung ermittelte:

Ag	AgCl	$ZnCl_2 + 50\,H_2O$	Zn	46896	49082
Ag	AgCl	$ZnCl_2 + 25\,H_2O$	Zn	44908	47147
			Diff.	1988	1935

Die Gleichheit der beiden Differenzen von E und Q beweist, dass die beim Vermischen der beiden obigen Zinkchloridlösungen auftretende Wärmeentwickelung ganz oder wenigstens fast ganz in äussere Arbeit umgesetzt werden kann; dementsprechend ist die electromotorische Kraft der beiden gegeneinander geschalteten Elemente von der Temperatur fast unabhängig oder es besitzen mit anderen Worten die beiden Elemente den gleichen Temperaturcoefficienten (— 0,00021 und — 0,000202 nach Jahn), was mit der oben mitgetheilten Beobachtung von v. Helmholtz im Einklange sich befindet.

Zur weiteren Prüfung der Frage, inwieweit die Verdünnungswärme mit der bei der Verdünnung zu gewinnenden maximalen Arbeit zusammenfällt, können die von Regnault [1]) auf die Dampfspannungen und von Thomsen [2]) auf die Verdünnungswärme untersuchten Gemische von Schwefelsäure und Wasser dienen. Wenn die Dampfspannung zweier Gemische bei der absoluten Temperatur T p_1 und p_2 beträgt, so bedarf es, um 1 g-Molecül H_2O aus dem einen in das andere zu transportiren bekanntlich der Arbeit

$$R\,T\,n\,l\,\frac{p_2}{p_1};$$

R, die Gasconstante, beträgt 2,00, wenn wir die Arbeit in g-Cal. ausdrücken [3]); die Mengen der beiden Gemische werden natürlich wieder so gross angenommen, dass durch Entziehung von 1 Molecül Wasser keine merkliche Aenderung der Zusammensetzung erfolgt. Die Wärmetönung des Vorganges beträgt

1) Regnault, Ann. chim. phys. (3) **15.** p. 179. 1845; Tabellen von Landolt und Börnstein p. 22.

2) Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** p. 34.

3) Genauer ist, wie jetzt wohl sicher feststeht (vgl. meine „Theoretische Chemie" p. 40. 1893) $R = 1{,}980$ zu setzen, wenn als Einheit die Calorie bei 15° gewählt wird. Für obige Rechnungen ist die Differenz indessen unwesentlich.

$$\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)_{x=x_2} - \left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)_{x=x_1}$$

wenn W die Auflösungswärme von 1 Mol. H_2SO_4 in x Mol H_2O bedeutet und die Zusammensetzung der beiden Gemische durch die Formeln

$$H_2SO_4 + x_1\, H_2O \text{ und } H_2SO_4 + x_2\, H_2O$$

gegeben ist.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Berechnung; in der ersten Columne befinden sich die Anzahl x Mol. H_2O, die auf ein Mol. H_2SO_4 kommen, in der zweiten die bei $T = 273 + 18$ gemessenen Dampfspannungen p der von Regnault untersuchten Lösungen, ausgedrückt in mm Hg; in der dritten die Werthe der maximalen Arbeit

$$R\,T\ln\frac{p_2}{p_1} = 1340\overset{10}{\log}\frac{p_2}{p_1}$$

und in der vierten die Werthe von $\partial W / \partial x$, berechnet aus der von Thomsen gegebenen Formel

$$W = \frac{17860\,x}{x + 1{,}8}$$

und somit

$$\frac{\partial W}{\partial x} = \frac{32150}{(x+1{,}8)^2}.$$

Tabelle I.

x	p	$1340 \log \frac{p_2}{p_1}$	$\frac{\partial W}{\partial x}$	Diff.
1	0,144		4101	
		971		1874
2	0,765		2227	
		554		832
3	1,982		1395	
		291		439
4	3,270		955	
		250		261
5	5,107		695	
		222		280
7	7,495		415	
		144		140
9	9,586		275	
		71		79
11	10,885		196	
		94		105
17	12,820		91	
		104		91
∞	15,330		0	

Wenn die beim Vermischen concentrirter Schwefelsäurelösungen auftretende Wärmeentwickelung der gleichzeitigen Aenderung der freien Energie entspräche, müssten die in der gleichen Horizontalen befindlichen Zahlen der dritten und fünften Columne einander gleich sein; diese Forderung ist in

Digitized by Google

dem Intervall von $x = 4$ bis $x = 17$ wenigstens annähernd erfüllt. Hingegen stossen wir im Intervall von $x = 1$ bis $x = 4$ auf sehr bedeutende Abweichungen, die entschieden gegen obigen Satz sprechen.

Allein hier muss daran erinnert werden, dass gerade bei den Gemischen $x = 1$ bis $x = 4$ Kirchhoff's[1]) Berechnung der Dampfspannung äussert mangelhafte Uebereinstimmung mit der Beobachtung ergab. Mit Hülfe der bekannten Beziehung, welche die Aenderung der relativen Dampfspannung einer Lösung mit der Temperatur aus der Verdünnungswärme zu berechnen erlaubt, und als eine unmittelbare Consequenz des zweiten Hauptsatzes von Kirchhoff erhalten wurde, versuchte man aus der bei 50° gemessenen Dampfspannung obiger Gemische diejenige bei niederen Temperaturen abzuleiten, was ziemlich gut bei den verdünnteren gelang, aber gerade bei den drei concentrirtesten Gemischen zu sehr schlecht stimmenden Zahlen führte, wie folgende kleine Tabelle z. B. beweist:

t	p	
	Regnault	Kirchhoff
8,48°	0,11	0,02
16,83°	0,14	0,04
25,09°	0,17	0,08

Zwei Umstände scheinen es, wie R. von Helmholtz[2]) bemerkt, veranlasst zu haben, dass die Werthe Regnault's nicht unbeträchtlich höher sind, als der Druck des Wasserdampfes jener Gemische in Wirklichkeit beträgt; erstens wurde von Regnault die Spannung des Schwefelsäuredampfes, deren Betrag sich nur mittelst gleichzeitiger Analyse des von den Gemischen entsandten Dampfes feststellen liesse, und zweitens weil die Lösungen nicht ausgekocht werden durften, eine schwache Luftspannung mitgemessen. Beide Ursachen wirken vergrössernd auf die Werthe von p und *zwar um so stärker, je concentrirter das Gemisch ist.* Aus diesen Gründen muss die Frage, inwieweit die Wärmeentwicklung beim Vermischen sehr concentrirter Schwefelsäuregemische sich in äussere Arbeit umsetzen lässt, vor der Hand noch als eine offene betrachtet werden.

Die Dampfspannungen einiger Schwefelsäurelösungen sind

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. **104.** (1856); Ges. Abh. p. 492.
2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27.** p. 542. 1886.

bei 100° von Tammann[1]) gemessen worden; wenn wirklich bei der Vermischung zweier concentriter Gemische die Aenderungen der Gesammtenergie mit denen der freien Energie zusammenfallen, so muss die Aenderung der freien Energie von der Temperatur unabhängig sein und demgemäss auch aus bei 100° angestellten Messungen berechnet mit der bei 18° bestimmten entsprechenden Aenderung der Gesammtenergie übereinstimmen.

Die Prüfung dieser Frage enthält die Tabelle II, welche genau so angeordnet ist wie Tabelle I; nur ist in dem Ausdruck

$$R\,T\,l\,n\,\frac{p_2}{p_1}$$

T nunmehr natürlich gleich 373° zu setzen.

Tabelle II.

x	p	$1718 \log \frac{p_2}{p_1}$	$\frac{\partial W}{\partial x}$	Diff.
6,94	416,8		421	
		80,0		82
7,94	464,0		339	
		74,9		76
9,26	513,0		263	
		67,6		70
11,11	561,6		193	
		64,1		62,5
13,89	612,0		130,5	
		51,7		55,5
18,52	656,0		78,0	
		55,7		41,2
27,78	697,2		36,0	
		38,0		25,0
55,56	733,5		9,8	
		13,7		7,3
111,1	747,1		2,5	
		11,0		2,5
∞	760,0		0,0	

Die gute Uebereinstimmung der Zahlen der dritten und fünften Columne, die sich auf das Intervall von $x = 6{,}94$ bis $x = 18{,}52$ erstreckt, spricht entschieden dafür, dass hier die Aenderungen der Gesammtenergie mit denen der freien Energie zusammenfallen.

Wenn dies strenge gilt, so sind, wie schon hervorgehoben, letztere von der Temperatur unabhängig; also müssten es auch die ersteren sein. Thatsächlich finden wir denn auch, dass die Verdünnungswärme concentrirter Schwefelsäurelösungen mit der Temperatur so gut wie garnicht sich ändert. Betrachten wir z. B. die Reaction

$$(H_2SO_4 + 4\,H_2O) + 5\,H_2O = (H_2SO_4 + 9\,H_2O) + 2550 \text{ cal.}$$

so beträgt nach Thomsen[2]) die Wärmecapacität von

1) Tammann, Mem. d. Petersburger Akad. **32.** Nr. 9. p. 74. 1887.
2) Ostwald, Allg. Chemie. 2. Aufl. 1. p. 596.

Digitized by Google

$H_2SO_4 + 4\,H_2O$ 92,7
$5\,H_2O$ 90
Summe 182,7

und von

$H_2SO_4 + 9\,H_2O$ 182,0

somit ändert sich die Wärmetönung obiger Reaction nur um 0,7, also etwa 0,3 Promille pro Grad.

Davon übrigens, dass ganz allgemein die Wärmetönung beim Mischen concentrirter Lösungen der gleichzeitigen Aenderung der freien Energie gleich sei, kann nicht die Rede sein; schon die Existenz von Lösungen, die beim Verdünnen Wärme absorbiren, also an Gesammtenergie zunehmen, spricht entschieden dagegen, weil bei der Verdünnung als einem von selbst eintretenden Vorgange die freie Energie stets abnimmt. Freilich wäre möglich, dass hier die Erkenntnis eines allgemeinen Satzes durch anderweitige Nebenerscheinungen ähnlich verdunkelt wird, wie z. B. die Dissociationserscheinungen der Salze lange die Erkenntniss des Gesetzes der molecularen Gefrierpunktserniedrigung verhinderten.

Ein allgemeiner Satz, dessen Zusammenhang mit den Früheren sofort ersichtlich ist, lässt sich jedoch jetzt schon erkennen. *Die Abweichungen, welche die Dampfdruck- oder Gefrierpunktserniedrigungen starker Lösungen* (1 bis 5 Molecüle auf 1000 g Wasser) *von einfacher Proportionalität mit der hinzugefügten Molecülzahl aufweisen, stehen im engen Zusammenhange mit der Verdünnungswärme;* bei Stoffen mit erheblicher positiver Verdünnungswärme (wie H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOK, $CaCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, ZnN_2O_6) wächst die Dampfspannungserniedrigung schneller, bei Stoffen mit erheblicher negativer Verdünnungswärme (wie $NaNO_3$, NH_4NO_3, Na_2SO_4) aber langsamer, als der hinzugefügten Molecülzahl proportional. Zur Prüfung dieses Satzes eignet sich besonders das reichhaltige Beobachtungsmaterial Tammann's. Es ist mir nicht bekannt, dass auf diesen Zusammenhang bereits hingewiesen worden ist, welcher sich als nothwendige Consequenz der Anschauung ergiebt, dass positive Verdünnungswärme frei verwandelbar sei[1]).

1) Negative Verdünnungswärme wirkt nach dem Obigen *verkleinernd* auf die Aenderung der freien Energie bei Vermischung concentrirter Lösungen ein; also wenigstens theilweise muss sie von der Natur der freien Energie sein.

Nachdem durch vorstehende Betrachtungen die Existenz von Lösungen ausser Zweifel gesetzt ist, bei denen die Aenderungen der freien Energie, welche mit ihrer Vermischung verbunden sind, mit denen der Gesammtenergie zusammenfallen, mag es gestattet sein, das Verhalten solcher Gemische mit einigen Worten zu charakterisiren.

Mit Hülfe der bereits benutzten und einiger weiterer, leicht abzuleitender Formeln wird es ermöglicht, osmotischen Druck, Dampfspannung, Gefrierpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit und electromotorisches Verhalten derartiger Lösungen aus der Verdünnungswärme zu berechnen; die Formeln sind von ähnlicher Durchsichtigkeit, wie die der idealen verdünnten Lösungen, indem die Rolle des osmotischen Druckes in der Theorie der verdünnten Lösungen bei den concentrirten gleichsam von der Verdünnungswärme übernommen wird; ich schlage daher vor, ein homogenes Gemisch zweier Stoffe, bei dem die maximale Arbeit, die bei Aenderung seiner Zusammensetzung zu gewinnen ist, durch die begleitenden Wärmeerscheinungen gemessen wird, als *„eine ideale concentrirte Lösung“* zu bezeichnen.

Das Verhalten der idealen concentrirten Lösungen steht in einer eigenthümlichen Reciprocität zu dem der idealen verdünnten Lösungen; der Logarithmus des Verhältnisses der Dampfspannungen zweier idealer concentrirter Lösungen (z. B. zweier Schwefelsäuregemische) ist *der absoluten Temeratur umgekehrt proportional*, derjenige zweier idealer verdünnter Lösungen (z. B. zweier verdünnter Rohrzuckerlösungen) aber von der Temperatur unabhängig; gewinnt man die maximale äussere Arbeit bei der Vermischung zweier idealer concentrirter Lösungen, so ändert sich die Temperatur der letzteren nicht, thut man das gleiche bei der Vermischung zweier idealer verdünnter Lösungen, so geben sie so viel Wärme ab, als der geleisteten Arbeit äquivalent ist; die Aenderungen der Gesammtenergie, welche die Aenderung der Zusammensetzung einer idealen concentrirten Lösung begleiten, sind beträchtlich, während sie Null sind bei idealen verdünnten Lösungen; die gleichzeitigen Aenderungen der freien Energie sind bei den idealen concentrirten Lösungen gleich denen der Gesammtenergie und von der Temperatur unabhängig, während sie der absoluten Temperatur proportional sind bei den idealen verdünnten Lösungen.

Durch Aenderung der Zusammensetzung ist es stets möglich, aus einer idealen concentrirten eine ideale verdünnte Lösung herzustellen (ob auch umgekehrt, ist sehr zweifelhaft); eine für die Theorie der Lösungen wichtige Aufgabe dürfte es sein, das *Uebergangsstadium* einer genauen Prüfung zu unterwerfen.

Ich möchte zum Schluss darauf hinweisen, dass die Concentrationsänderungen der idealen verdünnten und der idealen concentrirten Lösungen vom energetischen Standpunkte aus als Repräsentanten zweier Gattungen von Ereignissen anzusehen sind, die hervorstechende Eigenthümlichkeiten aufweisen, und zwar besteht das charakteristische der einen Gattung von Vorgängen eben darin, dass die Aenderung der Gesammtenergie verschwindend ist gegen die Aenderung der freien Energie; zu dieser Gattung von Vorgängen gehören ausser der Vermischung verdünnter Lösungen des gleichen Lösungsmittels noch die Ausdehnung eines idealen Gases sowie die Vermischung zweier Gase. Das Charakteristische der zweiten Gattung von Vorgängen offenbart sich darin, dass bei ihnen Aenderung der Gesammtenergie mit derjenigen der freien Energie zusammenfällt; ausser der Vermischung gewisser concentrirter Lösungen gehören zu diesen Vorgängen alle diejenigen Veränderungen in der Natur, welche sich auf sogenannte Fernewirkungen (Gravitation, electrische oder magnetische Anziehung) zurückführen lassen, ferner die Stromerzeugung einzelner galvanischer Elemente und *höchstwahrscheinlich die Mehrzahl der vollständig verlaufenden chemischen Reactionen.*[1])

Die Gleichung, welcher nach dem zweiten Hauptsatze alle Naturereignisse unterworfen sind, lässt sich nach v. Helmholtz[2]) auf die einfache Form

$$F - Q = T \frac{\partial F}{\partial T}$$

bringen; darin bedeutet F die mit dem Vorgang verknüpfte Abnahme der freien Energie, Q diejenige der Gesammtenergie und T die als gleich angenommene Anfangs- und Endtemperatur des Systems.

---

1) Vgl. hierzu Rathke, Principien der Thermochemie, Halle 1881.
2) l. c. 969.

Setzen wir

(1) $$Q = 0$$

so resultirt Fall 1, setzen wir

(2) $$F = Q$$

so erhalten wir Fall 2; das Resultat unserer Betrachtungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass gewisse concentrirte Lösungen als Repräsentanten des Fall 2 anzusehen sind.[1])

1) Einen dritten Grenzfall erhalten wir, wenn wir

(3) $$F = 0$$

oder wenigstens F sehr klein im Vergleich zu Q annehmen. Dieser Fall findet sich in der Natur gut realisirt beim Schmelzen, bei der Umwandlung polymorpher Körper und verwandten Erscheinungen (und zwar besonders gut, wenn der Vorgang bei sehr geringem Druck sich vollzieht), allenfalls auch beim Verdampfen bei niedrigen Temperaturen und nicht zu hohem Dampfdruck, kurz bei den sogenannten „physikalischen Reactionen". Vom energetischen Standpunkt aus gelangt man also thatsächlich zu einer *Unterscheidung zwischen physikalischen und chemischen Reactionen*, die wenigstens im Grossen und Ganzen mit den bisherigen Begriffen sich deckt; bei den ersteren ist F sehr klein gegen Q, bei den letzteren sind beide Grössen ungefähr gleich.

Uebrigens ist der Fall, dass F klein gegen Q ist, deshalb nicht so hervorragend einfach, wie Fall (1) und (2), weil die Gleichung

$$F - Q = T \frac{dF}{dT}$$

für diesen Fall

$$Q = - T \frac{dF}{dT}$$

liefert, also lehrt, dass F sich mit der Temperatur stark ändert und somit nur in einem singulären Temperaturpunkt genau gleich Null sein kann. Auch bleiben hier noch immer drei Variable in der Gleichung anstatt von zweien, wie bei (1) und (2); daher ist diesem Fall keine so besondere Aufmerksamkeit zu Theil geworden und er rief keine so weitgehenden Hypothesen ins Leben, wie Fall (1), der das Fundament der *Moleculartheorie* bildet, oder Fall (2), der die *Anziehungskräfte* in die Wissenschaft einführte.

Den Fall

$$F = 0 \text{ und } Q = 0$$

findet man beim kritischen Punkt, beim Uebergang eines optischen Isomers in das andere und verwandten Erscheinungen; er betrifft Fälle, die (wie das Verdampfen beim kritischen Punkt) nicht eigentlich als „Vorgänge" anzusehen sind, insofern als sie keine eigentliche physikalische Veränderung des betreffenden Systems bedingen.

5. *Ueber die elliptische Polarisation des an durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes; von P. Drude.*

Gegen die Auffassung, dass die elliptische Polarisation des an durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes hervorgerufen wird durch eine Oberflächenschicht, deren optische Natur eine andere ist, als die des Körperinneren, sind in letzter Zeit einige Einwände erhoben. Ich möchte dieselben hier kurz besprechen in der Reihenfolge, wie die betreffenden Arbeiten erschienen sind.

P. Volkmann äussert sich in seinem Buche: „Vorlesungen über die Theorie des Lichtes, Leipzig 1891“ auf p. 346 dahin, dass meine theoretischen Deductionen[1]) über die elliptische Polarisation an Krystallen den Fehler enthielten, dass ich unter allen Umständen das Verschwinden der senkrecht gegen die Einfallsebene polarisirten Amplitude des reflectirten Lichtes bei einem beliebigen Einfallswinkel q im Sinne einer Phasenänderung um eine halbe Wellenlänge deutete.

Man ist dazu nach meiner Meinung in der That berechtigt, wenn die betreffende Amplitude bei *unverändertem Azimuth* der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes verschiedene Richtungen für Einfallswinkel besitzt, welche etwas kleiner oder etwas grösser als jener Winkel q sind. Von dieser Vorstellung macht auch Volkmann selbst zwei Seiten vorher (p. 344) Gebrauch. Dagegen folgt nicht, wie Volkmann p. 346 äussert, dass nach dieser Vorstellung auch das bei *Drehung* der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes eintretende Verschwinden der senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Amplitude, welche an einem durchsichtigen isotropen Körper reflectirt wird, als Phasenänderung um eine halbe Wellenlänge zu deuten ist. Denn in diesem Falle bleibt das Verhältniss der einfallenden und reflectirten, senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Amplituden stets dasselbe.

1) P. Drude, Wied. Ann. **38.** p. 265. 1889.

In zwei langen Aufsätzen, betitelt: „Réflexion et réfraction dans les milieux isotropes, transparents et absorbants“ schreibt Bonasse[1]) über den genannten Gegenstand. Die Darstellung scheint mir an dem Mangel zu leiden, dass die moderne Literatur zu unvollständig berücksichtigt ist. Es hätte dadurch der Verfasser viele umständliche Rechnungen sich ersparen können.[2])

Hinsichtlich der Erklärung der elliptischen Polarisation des an durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes kommt Bouasse auf p. 236 zu dem Schluss:

„Il parait pour l'instant impossible de donner une théorie rationelle de la réflexion basée sur la connaissance de la structure et des propriétés de la couche de passage.“

Ich glaube nicht, dass Bouasse diesen Satz ausgesprochen haben würde, wenn er die Arbeiten von Alkemade, Wied. Ann. 20. p. 22. 1883, und meine Arbeit aus Wied. Ann. 43. p. 126. 1892 berücksichtigt hätte.[3]) In diesen Arbeiten ist der Effect der Oberflächenschicht auf die Reflexion und Brechung des Lichtes vollständig berechnet[4]); dieser Theorie hat bisher noch keine Beobachtung widersprochen.

Besondere Schwierigkeiten bereitet Bouasse die Aufstellung der Grenzbedingungen für den Uebergang des Lichtes über die Grenze zweier Körper. Auch in dieser Frage ist der moderne Standpunkt weit fortgeschritten, hauptsächlich durch Eingreifen der electromagnetischen Lichttheorie.

Die Differentialgleichungen für die Bewegung des Lichtes kann man nämlich aus electromagnetischen Experimenten mit Hülfe einer sehr naheliegenden Hypothese[5]) auch für inhomogene

1) M. H. Bouasse, Ann. de chim. et de phys. (6) **28.** p. 145. 433. 1893.

2) So z. B. ist von mir in den Gött. Nachr. 1892. p. 366 die Brauchbarkeit der verschiedenen Lichttheorien für die Beschreibuug der Beobachtungen beleuchtet.

3) Bouasse citirt von mir nur Arbeiten aus dem Jahre 1889.

4) Alkemade und ich sind zu gleichen Resultaten gelangt. Ich habe in der citirien Arbeit und in Wied. Ann. **36.** p. 865. 1889. nur weitere Consequenzen als Alkemade gezogen.

5) Welches diese Hypothese ist, und wie der Gang ist, um von den Erfahrungsthatsachen zu jenen Gleichungen zu gelangen, habe ich ausführlich in einem soeben erschienenen Buche „Physik des Aethers auf electromagnetischer Grundlage“ gezeigt.

Digitized by Google

Medien aufstellen. Die Grenzschicht zwischen zwei verschiedenen Körpern ist eine sehr stark inhomogene Schicht. Ist dieselbe unendlich dünn, so ergeben sich ohne Zuhülfenahme neuer Hypothesen[1]) die Grenzbedingungen durch Betrachtung der Differentialgleichungen, welche innerhalb der inhomogenen Oberflächenschicht gelten. Es ergeben sich dann die Fresnel-Neumann'schen Reflexionsformeln, welche nur die optischen Eigenschaften des Inneren beider aneinandergrenzender Körper enthalten, nicht die der Oberflächenschicht.

Wird die Dicke der letzteren vergleichbar mit der Wellenänge des Lichtes, so muss die Oberflächenschicht Einfluss auf das reflectirte Licht gewinnen. Man kann diesen berechnen, wenn man die Differentialgleichungen innerhalb der inhomogenen Oberflächenschicht integrirt. Dem stellen sich aber grosse mathematische Schwierigkeiten entgegen. Man kann dieselben überwinden, wenn man die inhomogene Oberflächenschicht auffasst als ein System von aufeinander lagernden homogenen Schichten verschiedener Natur, indem man für die Grenzfläche je zweier derselben, welche aneinander stossen, die bei der Berührung streng homogener Körper gültigen Grenzbedingungen zur Anwendung bringt. Von Alkemade und mir ist diese Rechnung nur für den Fall durchgeführt, dass die Dicke der ganzen Oberflächenschicht so gering ist, dass ihr Quadrat gegen das der Wellenlänge des Lichtes zu vernachlässigen ist. Diese Theorie der Oberflächenschichten ist also weiter nichts, als die Integration der für eine inhomogene Schicht gültigen Differentialgleichungen des Lichtes, unter der genannten beschränkenden Annahme über die Dicke der Schicht.

Schliesslich wende ich mich zu zwei Arbeiten von K. E. F. Schmidt[2]) über die elliptische Polarisation. Ich constatire zu meiner Freude, dass die in jenen Arbeiten von Schmidt erhaltenen experimentellen Resultate am Kalkspath sich wesentlich mehr den von mir[3]) erhaltenen nähern, als die

1) Dies ist von H. Hertz in Wied. Ann. **40.** p. 589. 1890. gezeigt

2) K. E. F. Schmidt, Berl. Ber. 1894. Wied. Ann. **51.** p. 417; **52.** p. 75. 1894.

3) P. Drude, Wied. Ann. **36.** p. 532; **38.** p. 265. 1889.

Digitized by Google

früher von Schmidt[1]) angegebenen Zahlen für die relative Phasendifferenz. Die letzteren waren ungefähr doppelt so gross, als die neuerdings von Schmidt erhaltenen Werthe[2]), und während früher[3]) Schmidt dem Kalkspath ein „Polarisationsgebiet" von 8—10° zuschreibt, constatirt er jetzt[4]) für die ordentliche Welle ebenfalls ein „kleines Ellipticitätsgebiet". Ich habe bisher nicht gefunden, dass ich meine früheren Zahlenangaben zu vergrössern hätte, vielmehr konnte ich vor zwei Jahren durch gemeinsame Messungen mit Hrn. Schmidt dieselben an meinem Apparate durchaus bestätigen.

Wegen dieser Gemeinsamkeit der Messungen verstehe ich nicht, dass Schmidt die Differenz unserer Resultate einer fehlerhaften Versuchsanordnung von mir zuschreibt (l. c. p. 436), da ich mit convergentem Licht gearbeitet hätte, anstatt mit parallelem. Abgesehen von allen Ueberlegungsgründen, die gegen diesen Einwand sprechen, möchte ich nur anführen, dass ich Hrn. Schmidt auf diesen schon bei unserer persönlichen Zusammenkunft geäusserten Einwand hin selber zeigen konnte, dass man dieselben Compensatoreinstellungen erhält, wenn man das Sonnenbild mit einer Linse auf den Collimatorspalt wirft, also seine Versuchsanordnung benutzt. Auch habe ich dieselben Resultate bei Anwendung eines, dicht vor dem Spalt (Loch) aufgestellten Linnemann'schen Brenners erhalten. Da diese Anordnung nach Schmidt l. c. p. 437 richtige Resultate gibt, müssen also auch wohl meine Kalkspathbeobachtungen richtig sein.

Wie Schmidt l. c. p. 437 äussert, sollen sich in meinen Zahlen Abweichungen finden, welche die Grenze der Beobachtungsfehler weit überschreiten.

Dazu muss ich zunächst bemerken, dass Schmidt zum Beweise seiner Behauptung in der dritten Columne der Tabelle, welche eine unvollständige Wiedergabe meiner Beobachtungen enthält, den Polarisationswinkel 57° 20′ zu Grunde legt, während ich hierfür weder eine Beobachtung, noch eine Rechnung angebe. Deshalb bietet die Unsymmetrie meiner Zahlen in Bezug

1) K. E. F. Schmidt, Wied. Ann. **37.** p. 353. 1889.
2) Vgl. Schmidt, l. c. p. 437.
3) l. c. p. 369.
4) l. c. p. 90.

auf diesen Einfallswinkel nichts Auffälliges, und andererseits sind die Zahlen in den Horizontalreihen der Schmidt'schen Tabelle, welche meine Beobachtungen enthalten soll, nicht bei Einfallswinkeln gewonnen, welche um gleichviel vom Polarisationswinkel entfernt sind. — Die Grösse der Abweichungen meiner einzelnen Beobachtungen habe ich l. c. ausführlich angegeben. Es geht daraus hervor, dass der Kalkspath, wenigstens an frischen Spaltflächen, keinen absolut constanten Reflexionsparameter (Ellipticitätscoefficienten) besitzt, ja dass derselbe an derselben Fläche im Laufe der Zeit etwas wächst. Diese Variabilität der Phasendifferenzen (die aber allerdings geringer als der von Schmidt fälschlich aus meinen Zahlen gewonnene Werth 0,019 λ ist) spricht eben nur für meine Auffassung, dass diese Erscheinungen lediglich in der Beschaffenheit der Oberfläche ihren Grund haben.

Ich möchte noch bemerken, dass meines Erachtens die von Schmidt angewandte Beobachtungsmethode, wenigstens bei Benutzung sichtbaren Lichtes, keinen Fortschritt gegenüber der meinigen erkennen lässt. Denn die von Schmidt angewandte photographische Methode ist nicht nur viel umständlicher, sondern auch weniger leistungsfähig; sie gestattet nämlich nur eine Annäherung von $1^1/_2{}^0$ des Einfallswinkels an den Polarisationswinkel, während ich diese Annäherung ohne Schwierigkeit bis auf $^1/_2{}^0$ erreichen konnte.[1]) Für eine genaue Bestimmung des Ellipticitätscoefficienten ist es aber gerade wesentlich, diese Annäherung möglichst weit zu treiben. — Die Schmidt'sche Beobachtungsmethode scheint mir ausser den ausgesprochenen Mängeln noch die schwerwiegenderen zu besitzen, dass die Orientirung der zur Erzeugung der Interferenzstreifen verwendeten Quarzplatte nicht mit der genügenden Sicherheit controllirt ist. Dieser Mangel hätte sich allerdings durch eine etwas andere Anordnung vermeiden lassen. Daher halte ich das von Schmidt gefundene Resultat, dass die relative Phasendifferenz an polirten Gläsern oft einen sehr unregel-

1) Schmidt hat in seiner früheren Arbeit über den Kalkspath Werthe für die Phasendifferenz auch beim Polarisationswinkel selber angegeben. — Jetzt gibt Schmidt, l. c. p. 437 bei Anwendung der photographischen Methode die Phasendifferenzen nur bei Einfallswinkeln an, die um mindestens 3,5° grösser als der Polarisationswinkel sind.

mässigen Gang besitzt, z. B. Wechsel des Vorzeichens für dieselbe Farbe bei einem weit vom Polarisationswinkel entfernten Einfallswinkel [1]), nicht für zuverlässig. Ich habe derartige Erscheinungen nicht beobachtet, und bisher niemand, der die elliptische Polarisation gemessen hat.

Die theoretischen Einwände von Schmidt will ich nur kurz besprechen, da mir ihre Widerlegung weniger wichtig zu sein scheint, als die Entscheidung zwischen unseren experimentellen Differenzen.

Schmidt sagt l. c. p. 417: „Diese (Jamin'schen) Resultate sind in neuerer Zeit vielfach angezweifelt, und zuerst von Voigt, später in ausgiebigster Weise von Drude auf die Einwirkung einer Politurschicht geschoben worden.“ Ich bemerke dazu, dass weder Voigt, noch ich jemals Zweifel an der Richtigkeit der Jamin'schen Beobachtungen ausgesprochen haben, vielmehr halten wir beide Jamin für einen sehr zuverlässigen Beobachter. Ferner haben schon L. Lorenz [2]), P. Zech [3]), K. v. d. Mühll [4]), A. C. v. Kyn van Alkemade [5]) mit verschiedenem Erfolge vor Voigt und mir die Vorstellung von Oberflächenschichten zur Erklärung der elliptischen Polarisation des an durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes herangezogen.

Dass die von Alkemade und mir am vollständigsten gegebene Theorie der Oberflächenschichten nur ein Ausdruck für die Vorstellung ist, dass die Natur eines Körpers nicht sprunghaft in die eines ihn berührenden übergeht, habe ich schon oben bei Besprechung der Arbeit von Bouasse erwähnt.

Diese Vorstellung ist so einfach und natürlich, dass kein Grund zur Vervollständigung der Theorie vorliegt, wenn sie den Beobachtungen entspricht. Dies thut sie nun aber thatsächlich. Denn für den einfachsten Fall, nämlich bei der Reflexion des Lichtes an einem *massiven* Spiegel, gehen die

---

1) Schmidt, l. c. p. 429, 77, 79.
2) L. Lorenz, Pogg. Ann. **111.** p. 460. 1860.
3) P. Zech, Pogg. Ann. **109.** p. 60. 1860.
4) K. VonderMühll, Math. Ann. **5.** p. 471. 1872.
5) A. C. van Kyn van Alkemade, Wied. Ann. **20.** p. 22. 1883.

Digitized by Google

Formeln in die Cauchy's über [1]), welche mehrfach durch Beobachtungen an durchsichtigen Körpern [2]) sehr gut bestätigt sind. — Die optische Natur einer Politurschicht desselben Polirmittels braucht keineswegs allein von der *optischen* Natur, d. h. dem Brechungsindex, des polirten Körpers abzuhängen. Mit diesem Satze fällt der von Schmidt l. c. p. 439 geäusserte Einwand gegen die Consequenzen der Theorie. — Ich habe selbst früher [3]) Beobachtungen angegeben, aus denen hervorgeht, dass die Behandlung eines Spiegels mit gewissen Polirmitteln oft die elliptische Polarisation herabdrücken kann, anstatt sie immer zu erhöhen. Auch dieses Resultat steht mit der Theorie nicht im Widerspruch, denn die Politurschicht braucht nicht durch Anwendung mehrerer Polirmittel beständig an Dicke zuzunehmen.

Vor einigen Jahren beobachtete ich, dass die elliptische Polarisation an wässrigen Salzlösungen sehr verschiedene Werthe je nach dem Zustande (z. B. dem Alter) der Oberfläche annehmen kann, ohne dass der Brechungsindex der Flüssigkeit wechselte. Dies zeigt deutlich, dass die elliptische Polarisation nicht eine allein von der optischen Natur des Körperinneren abhängende Erscheinung ist.

Die bisherige Lichttheorie (die v. Helmholtz'sche Theorie unterscheidet sich dabei in nichts von anderen Absorptionstheorien) ergiebt, dass die Absorption des Lichtes in sogenannten durchsichtigen Körpern viel zu gering ist, um merkliche elliptische Polarisation des an ihnen reflectirten Lichtes zu bewirken. Diese Theorie hat Leistungen hinter sich, die der angesagten Theorie des Hrn. Schmidt sind erst noch zu erwarten.

Nach meiner Auffassung können durch ein sorgfältiges Studium der elliptischen Polarisation an Gläsern, wie es Schmidt in Aussicht stellt, nur Schlüsse über die optische Natur der Oberflächenschichten an ihnen gezogen werden. Es ist wohl denkbar, dass sich Beziehungen zwischen derselben

---

1) Ueber die Vortheile, welche die Theorie der Oberflächenschichten vor der Cauchy'schen Theorie voraus hat, vgl. P. Drude, Wied. Ann. **43.** p. 127. 1891. — Handb. der Physik von Winkelmann, **2.** p. 767. 768.

2) Ueber die Bestätigung der Theorie der Oberflächenschichten an stark absorbirenden Körpern, vgl. P. Drude, Wied. Ann. **36.** p. 888. 1889.

3) P. Drude, Wied. Ann. **36.** p. 540. 553. 556. 1889.

Digitized by Google

und der Beschaffenheit des Glases ergeben, und dass der Gelatineabzug oft mit Nutzen angewandt werden kann, um zufällige Störungen und eine nicht festhaftende, durch die Politur hervorgebrachte *künstliche* Oberflächenschicht zu verringern. — Der Gelatineabzug garantirt aber nie ein völliges Entfernen der (eventuell schon *natürlich* vorhandenen) Oberflächenschicht, d. h. einen im Vergleich zur Wellenlänge des Lichtes sprunghaft zu nennenden Uebergang der optischen Natur des Körpers in die seiner Umgebung.

Zum Schluss möchte ich anführen, dass die Beobachtungen von Lord Rayleigh [1]) und Röntgen [2]) über die geringe elliptische Polarisation an reinen Wasserflächen als Stütze für meine an Spaltflächen angestellten Beobachtungen und für meine Auffassung über die Ursache der Erscheinung angesehen werden müssen.

Göttingen, im Mai 1894.

---

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **33.** p. 1. 1892.
2) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **46.** p. 152. 1892.

6. *Die Bedeutung der Kraftlinien und Niveauflächen für die Optik; von H. Ruoss.*

Zwischen einem electrischen Körper und einer Lichtquelle besteht insofern eine Aehnlichkeit, als die electrischen Kraftwirkungen und die Stärken der Beleuchtung abnehmen im Quadrat der Entfernung und proportional sind der electrischen Menge beziehungsweise der Lichtstärke. Den Problemen der Electrostatik lassen sich also Probleme der Beleuchtung gegenüberstellen, von denen einige nicht nur von theoretischem sondern auch von practischem Interesse sind; dahin gehört die Frage nach den schattenlosen und nach den maximal beleuchteten Flächen.

Für denjenigen, der schreibt, zeichnet, photographirt, erlangen diese Fragen Bedeutung, sobald er künstliche Beleuchtung anwendet, sobald ihm mehrere Lichtquellen zur Verfügung stehen. So verlangt im allgemeinen der erstere, dass das Licht von links kommt; der andere, dass sich seine Utensilien in schattenlosen Flächen bewegen; der dritte, dass die abzubildenden Körper möglichst stark beleuchtet seien.

Da bei den Problemen das Bunsenphotometer (ein weisses Papier mit einem Stearinflecken) eine hervorragende Rolle spielt, so sei hier kurz das Princip desselben angeführt.

Ist die Helligkeit auf der einen Seite des Photometers J, auf der andern J', $(J' > J)$, und sind die Coefficienten der Durchlassung des Lichtes durch den Flecken λ und durch das nicht beflekte Papier k, so ist auf der einen Seite die Helligkeit des Fleckens $(1-\lambda)\,J + \lambda\,J'$ und die des nicht befleckten Papiers $(1-k)\,J + k\,J'$.

Der Flecken tritt desshalb auf dieser Seite hervor gegenüber dem Papier mit einer Stärke $(\lambda - k)\,(J' - J)$, welche proportional der Differenz der beiderseitigen Helligkeiten ist.

$(J' - J)$ *ist also ein Maass für die Sichtbarkeit des Fleckens.*

Für $J' = J$ ist die Sichtbarkeit 0.

Im weiteren Verlauf werde ich bezüglich der Definitionen und Citate, soweit sie sich auf Electricität erstrecken, mehr-

Digitized by Google

fach auf das Lehrbuch der Electricität und des Magnetismus von Maxwell zurückkommen.

Definitionen. Die Helligkeit, welche die Strahlen eines Lichtpunktes von der Stärke 1 in der Entfernung 1 cm bei senkrechtem Ausfall erzeugen, sei 1.

Die Lichtmenge 1 erhalte 1 qcm einer Fläche bei der Helligkeit 1. Ein Flächentheil kann in einem Punkt auf beiden Seiten beleuchtet sein; zu jeder dieser Beleuchtungen gehört dann eine Normale, welche auf der Seite der Beleuchtung gezogen wird.

Hat man nun einen Lichtpunkt L von der Stärke i, so ist für einen Punkt P in der Entfernung r die Helligkeit i/r^2 bei senkrechtem Auffall der Strahlen; diese Grösse nennen wir *Helligkeitsintensität des Punktes P* (entsprechend der electrischen Kraftintensität Maxwell's, vgl. I. art. 44 und 68 des oben erwähnten Werkes).

Die Helligkeitsintensität i/r^2 wird als Strecke (Kraft) von P aus auf $PL = r$ abgetragen.

Ist nun in P ein Flächenelement dF vorhanden, und macht seine Normale mit r den Winkel ε, so ist die Helligkeit des Flächenelementes $i/r^2 \cos \varepsilon$, d. h. gleich der Projection von i/r^2 auf die Flächennormale.

Da nach obigem die Normale auf der beleuchteten Seite gezogen wird, so ist $i/r^2 . \cos \varepsilon$ stets positiv und die Projection fällt auf die Normale (nicht auf die Rückwärtsverlängerung derselben).

Die Helligkeiten von Flächen werden also bei dieser Darstellung immer auf ihren Normalen als Strecken abgetragen.

Sind nun mehrere Lichtpunkte vorhanden, welche dF beleuchten, so zerfallen die Helligkeitsintensitäten des Punktes P in solche i/r^2, $i_1/r_1{}^2$ etc., welche die eine Seite von dF mit der Normale N beleuchten, und in solche i'/r'^2, i_1'/r'^2 etc., welche die andere Seite mit der Normale N' beleuchten.

Konstruirt man die Resultante r der Helligkeitsintensitäten der ersteren und projicirt dieselbe auf N, so ist die Projection J gleich der Helligkeit von dF auf der ersten Seite. Verfährt man ebenso mit der Resultante r' der andern Helligkeitsintensitäten und projicirt dieselbe auf N', so erhält man die Helligkeit J' der andern Seite. (Es sei $J' > J$.)

Digitized by Google

Die Begründung hierfür liegt in dem Satze: Projicirt man Kräfte auf eine Gerade N, so ist die Projektion ihrer Resultante gleich der Summe der Projektionen der einzelnen Kräfte.

Nun geben im Punkt P alle Helligkeitsintensitäten i/r^2, i_1/r_1^2, i'/r'^2, $i_1'/r_1'^2$ etc. eine Resultante R die *„resultirende Helligkeitsintensität"* (entsprechend der resultirenden electrischen Kraftintensität oder electromotorischen Intensität Maxwell's. I. art. 68), welche somit auch der Resultanten r und r' ist.

Ist Q die Projection von R auf die Normale N' von dF, so ist

$$Q = J' - J.$$

Somit: *Projicirt man in einem Punkt P einer Fläche dF die resultirende Helligkeitsintensität auf die Flächennormale, so ist die Projection gleich der Differenz der beiderseitigen Beleuchtungen der Fläche oder gleich der Grösse der Sichtbarkeit des Bunsen'schen Fleckens in P.*[1]) Liegt dF in einer Ebene durch die Strecke der resultirenden Helligkeitsintensität, so ist obige Projection 0, der Flecken ist unsichtbar, dF wird auf beiden Seiten gleich stark beleuchtet. Steht dagegen dF senkrecht zu jener Strecke, so ist die Projection ein Maximum, der Flecken hat die grösste Sichtbarkeit.

Da über die Zahl der Lichtpunkte keine Beschränkung vorliegt, so gelten die angeführten Sätze für jede Beleuchtung und wir haben das überraschende Resultat:

Durch jeden Punkt P des Raumes geht eine Axe (die Strecke der resultirenden Helligkeitsintensität), *so dass alle Ebenen durch dieselbe in diesem Punkt beiderseits gleich stark beleuchtet werden. Diejenige Ebene, welche in P senkrecht zur Axe steht, besitzt dort den grössten Unterschied in der Helligkeit beider Seiten.*

Für die ersten Ebenen verschwindet also der Bunsenflecken in P, für die letztere Ebene zeigt er die grösste Sichtbarkeit.

Dieser Satz lässt sich experimentell leicht bestätigen und kann, wenn das Photometer drehbar gemacht wird, zu einer grösseren Genauigkeit der photometrischen Messungen beitragen.

---

1) Wir denken uns dabei die Fläche F aus weissem Papier und in P einen transparenten Flecken. Bei späteren Versuchen werden auf der Fläche transparente Linien gezogen.

Digitized by Google

Construirt man nun die Kraftlinien und Niveauflächen für das Lichtfeld mit den Lichtpunkten von den Stärken i, i_1, i_2 etc. ganz wie beim electrischen Feld, so ist die Strecke der resultirenden Helligkeitsintensitäten des Punktes P Tangente an die Kraftlinie durch P, und wir erhalten:

Legt man durch eine Kraftlinie eine beliebige Fläche, so wird dieselbe längs der Kraftlinie auf beiden Seiten gleich stark beleuchtet. Ist daher längs der Kraftlinie eine transparente Linie gezogen (vgl. die Fussnote weiter oben), so verschwindet dieselbe. Dies gibt ein Mittel an die Hand, die Kraftlinien aufzusuchen. Hat man z. B. 2 Lichtpunkte, so nimmt man einen schmalen Papierstreifen, zieht mitten durch denselben eine transparente Linie (mit Oel oder Stearin, das man in Benzin aufgelöst hat) und legt die Streifen so, dass die transparente Linie verschwindet. Die Lage des Streifens ergiebt dann eine Kraftlinie.

Kraftröhren und schattenlose Flächen.

Eine Fläche, die in jedem ihrer Punkte auf beiden Seiten gleich stark beleuchtet wird, ist eine schattenlose, deren sämmtliche Theile ebenfalls schattenlos sind. Solche Flächen gibt es im Lichtfeld unendlich viele. Man erhält eine eindeutig bestimmte schattenlose Fläche, wenn man die Bedingung stellt, dass die Fläche eine beliebige andere Curve K noch enthalten soll. Zieht man nämlich durch alle Punkte von K die Kraftlinien, so gibt dieses Curvensystem eine Fläche. Jeder Theil dieser Fläche wird aber nach obigem Satz auf beiden Seiten gleich stark beleuchtet, also ist die Fläche schattenlos.

Die Kraftröhren, d. h. die von Kraftlinien gebildeten Flächen, sind also schattenlos.

Anmerkung. Es ist selbstverständlich, dass das Licht in jedem Punkt der Fläche auf beiden Seiten Zutritt habe, was durch Entfernen eines Theiles der Fläche herbeigeführt werden kann.

Die Niveauflächen und die Flächen maximaler Beleuchtung.

In jedem Punkte der Niveaufläche ist der Bunsenflecken am sichtbarsten, d. h. von allen Flächen, die durch einen Punkt gehen, hat die Niveaufläche den sichtbarsten Bunsenflecken.

Stellt man sich nun die Aufgabe: Durch einen Punkt P

Digitized by Google

ein Flächenelement dF so zu legen, dass es von *allen* Lichtpunkten auf einer Seite maximal beleuchtet werde, so folgt nach den früheren Entwickelungen, dass dies zutrifft, wenn

1. dF senkrecht zur Strecke der resultirenden Helligkeitsintensitäten des Punktes P steht und

2. dF nur von einer Seite aus beleuchtet wird.

Eine Fläche, deren Elemente dF diese Eigenschaften besitzen, also maximal von allen Lichtquellen beleuchtet werden, heisse Fläche maximaler Beleuchtung.

Es ist hieraus ersichtlich, dass diese Flächen diejenigen Theile der Niveauflächen sind, welche nur auf einer Seite beleuchtet werden. Daher:

Solche Niveauflächen oder solche Theile von Niveauflächen welche nur auf einer Seite beleuchtet werden, sind Flächen maximaler Beleuchtung.

Eine Niveaufläche kann sich auch selbst schneiden in sogenannten Gleichgewichtslinien (Maxwell I. art. 46). Jeder Punkt einer solchen Linie hat die Eigenschaft, dass jede beliebige Fläche in ihm beiderseits gleich stark beleuchtet wird. Ein Bunsenphotometer wird also in solchen Punkten in jeder beliebigen Lage fleckenlos [1]) erscheinen.

Das folgende Beispiel soll eine Anwendung der gefundenen Gesetze bilden.

Lichtfeld mit den Lichtpunkten A und B, deren Stärke 4 und 1 sei.

Die Gleichung der Niveauflächen ist $4/r + 1/r_1 =$ Constante; die der Kraftlinien $4\cos\varphi - \cos\varphi_1 =$ Constante, wo φ und φ_1 die Winkel von r und r_1 mit AB sind.

In Figur 1 sind diese Curven mittels der bekannten Construction Maxwell's aufgezeichnet worden.

Schattenlose Flächen sind z. B. die Rotationsflächen, welche die Kraftlinien K bei der Drehung um AB beschreiben. Punkt P ist Gleichgewichtspunkt.

Zieht man von A und B Tangenten an die Niveaulinien, so liegen die Berührungspunkte auf einer Curve C. Alle Niveau-

1) Bei den üblichen photometrischen Messungen befindet sich das Photometer immer in einem Punkt der Gleichgewichtslinien.

flächen, welche von C nicht geschnitten werden, sind Flächen maximaler Beleuchtung; alle anderen zerfallen durch C in 2 Theile, von denen der ausserhalb C gelegene Theil Licht nur von einer Seite erhält, also maximal beleuchtet wird.

Die Zeichnungsebene zerfällt also durch C in 2 Theile. Innerhalb C existiren keine maximal beleuchtete Flächen im Sinn unserer obigen Definition, wohl aber ausserhalb. Wollte man eine Flächenstück dF innerhalb C maximal beleuchten, so könnte dies nur durch beiderseitige Beleuchtung geschehen, man würde dF senkrecht zu den Strahlen desjenigen Lichtpunktes stellen, für welchen i/r^2 am grössten. Die Curve C

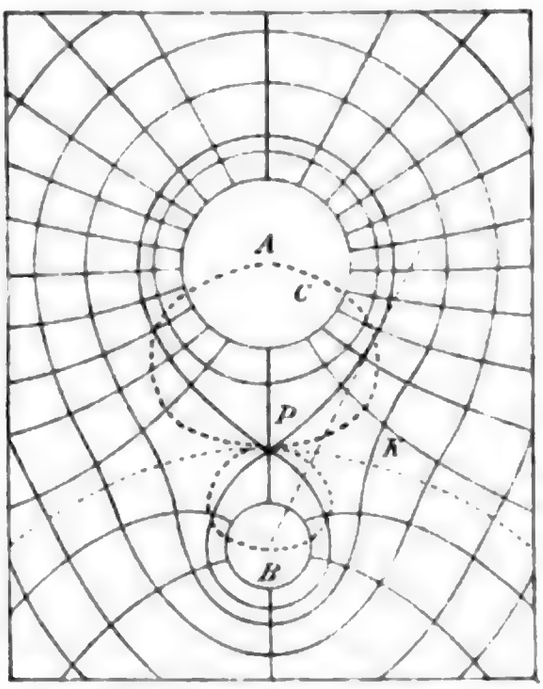


Fig. 1.

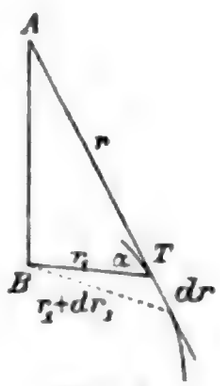


Fig. 2.

spielt also die wichtige Rolle, dass für eine maximale Beleuchtung innerhalb derselben eine der Lichtquellen entbehrlich ist, dass man also mit den 2 Lichtquellen nicht mehr erreicht als mit einer.

Die Curve C hat ferner die Eigenschaft, dass für ihre Punkte die resultirende Helligkeitsintensität gleich ist einer ihrer Componenten $4/r^2$ oder $1/r_1^2$. Bei allen Punkten ausserhalb C ist die resultirende Helligkeitsintensität grösser als jede der Componenten, bei allen innerhalb C kleiner als eine der Componenten.

Allgemein *ergiebt sich, dass im Lichtfeld Flächen existiren, welche diejenigen Gebiete der Niveauflächen umfassen, in denen*

Digitized by Google

keine maximal beleuchteten Flächen im Sinne obiger Definition existiren. In diesen Gebieten erreicht man mit einem Theil der Lichtquellen ebensoviel wie mit allen, so dass es hier überflüssig erscheint, alle Lichtquellen zu verwenden.

Die Gleichung der Curve C ergiebt sich durch Betrachtung der Fig. 2. Für den Berührungspunkt T der Tangente aus A folgt nämlich:

$$\cos \alpha = \frac{d r_1}{d r}, \text{ und da } \frac{4}{r} + \frac{1}{r_1} = \text{const.},$$

so ist

$$\frac{d r_1}{d r} = -\frac{4 r_1^2}{r^2}, \text{ also } \cos \alpha = -\frac{4 r_1^2}{r^2}.$$

Der Ort der Berührungspunkte kann daher als Schnittpunkte der Curven

$$\left\{ \begin{array}{l} 1.\ \cos \alpha = -4\lambda \\ 2.\ \frac{r_1^2}{r^2} = \lambda \end{array} \right\}$$

dargestellt werden.

Gibt man λ einen beliebigen Werth, so erhält man zwei Curven, deren Schnittpunkte Punkte von C sind. Die erste Curve ist ein Kreisbogen über $A B$, der den Winkel arc cos -4λ fasst. Die 2. Curve ist der geometrische Ort aller Punkte, deren Entfernungsquadrate von A und B ein vorgeschriebenes Verhältniss haben, also ebenfalls ein Kreis. Die Curve C kann also punktweise durch 2 Kreisschaaren erzeugt werden.

Da λ positiv sein muss, so muss α stumpf sein; die Curve C liegt also innerhalb des Kreises über $A B$.

Lichtmenge.

Wird eine Fläche F im Lichtfeld nur auf einer Seite beleuchtet, so ist die Lichtmenge, welche sie erhält:

$$M = \int R \cos \varepsilon \, d F,$$

wo R die resultirende Helligkeitsintensität und ε der Winkel von R mit der Normalen ist. Die Grösse M wird in der Electricität als Induction der Fläche bezeichnet (Maxwell art. 75).

Durch Umwandlung des Flächenintegrals in ein Raumintegral erhält man bekanntlich:

Digitized by Google

Die Induction aller Flächen, welche eine Kraftröhre schliessen, ist constant (art. 22).

In unseren Fall lautet der Satz:

Alle einseitig beleuchteten Flächen, welche eine schattenlose Fläche schliessen, erhalten gleichviel Licht. Würde man also z. B. in Fig. 1 die schattenlose Rotationsfläche der Curve K unterhalb B abschliessen durch beliebige einseitig beleuchtete Flächenstücke (etwa durch die zwei äusseren Niveauflächen, soweit sie in der Rotationsfläche liegen), so wären die Lichtmengen, die diese Flächen erhielten, gleich gross.

Stuttgart-Cannstatt, August 1893.

Digitized by Google

7. *Ueber die Bewegung dielectrischer Körper im homogenen electrostatischen Feld;* von *L. Graetz und L. Fomm.*

(Aus den Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. Wissensch. vom 8. Juli und 4. Nov. 1893 mit Zusätzen.)

Wenn eine sehr kleine, dielectrische, homogene Kugel in ein homogenes electrostatisches Feld gebracht wird, so erhält sie nach allgemeiner Annahme, welche jeder Theorie der Dielectrica zu Grunde gelegt wird, ein dielectrisches Moment, dessen Richtung mit der Richtung der Kraftlinien des Feldes übereinstimmt. Eine solche Kugel kann daher weder eine fortschreitende, noch wenn sie drehbar aufgehängt ist, eine drehende Bewegung in dem Felde ausführen. Ebenso wie eine Kugel wird ein jedes Ellipsoid in einem homogenen Feld *gleichmässig* electrisch.[1]) Welche Richtung die Axe des dielectrischen Moments dabei erhält, hängt von weiteren Annahmen ab. Mascart und Joubert[2]) entwickeln die ursprüngliche Theorie Poissons, der sich auch Poincaré[3]) früher anschloss, und nehmen an, dass die kleinen leitenden Körperchen, welche in einem Dielectricum sich befinden sollen, keine Kräfte auf einander ausüben. Dann fällt die Axe der Dielectrisirung mit der Richtung der Kraftlinien zusammen und sie behaupten daher, dass, welche Lage auch ein solches Ellipsoid (oder überhaupt ein beliebig gestalteter dielectrischer Körper) im Felde haben möge, es weder eine fortschreitende noch eine drehende Bewegung ausführen kann. Dieser Schluss gilt nicht mehr, falls man zwischen den polarisirten Elementen des Dielectricums innere Kräfte annimmt, wie es z. B. die von Thomson modi-

1) s. Kirchhoff, Vorlesungen über Electricität und Magnetismus, herausgegeben von Planck, p. 163. Der dort für die magnetische Induction gegebene Beweis gilt wörtlich auch für die dielectrische Polarisation.

2) Mascart und Joubert, Electricität und Magnetismus 1. § 182 (deutsche Ausgabe p. 162).

3) Poincaré, Électricité et optique 1. p. 43. 1890.

Digitized by Google

ficirte Theorie von Poisson thut, welche in deutschen Werken gewöhnlich entwickelt wird (Clausius, Kirchhoff). Die Thatsache, ob Drehungen stattfinden oder nicht, ist dann also ein Kriterium dafür, ob solche innere Kräfte in Wirksamkeit kommen oder nicht. Die Maxwell'sche Theorie der Dielectrica, nach welcher ein dielectrischer Körper durchweg als dielectrisch homogen betrachtet wird, kennt solche inneren Kräfte überhaupt nicht. Ihre Grundgleichungen stimmen aber mit denen der Thomson'schen Theorie überein, und sie erfordert daher eine besondere Untersuchung darüber, warum solche Drehungen stattfinden.

Den angeführten Behauptungen von Mascart und Joubert wird nun vom Experiment in der vollkommensten Weise widersprochen. Dünne Stäbchen und dünne Kreisscheiben, die beide specielle Fälle von Ellipsoiden sind, drehen sich, wenn sie drehbar aufgehängt sind, in ganz homogenen Feldern stets und zwar so, dass sich die Stäbchen mit ihrer Axe, die Scheiben mit ihrer Ebene, beide also sich mit der Richtung ihrer grössten Ausdehnung, in die Richtung der Kraftlinien zu stellen suchen. Wir haben diese Bewegungen genauer experimentell untersucht, da sie erstens an sich interessant sind und da wir sie zur Beantwortung weiterer Fragen benutzen können. Diese Erscheinungen sind wesentlich verschieden von denen, welche Boltzmann[1]) studirt hat, da bei ihm ausgesprochenermaassen *inhomogene* Felder, bei uns aber durchaus homogene Felder zur Anwendung kamen. Um jeden Zweifel an der Homogenität unserer Felder auszuschliessen, haben wir zuerst Condensatorplatten von 30 cm Durchmesser und wenigen Centimetern Abstand genommen, und haben dann, als die Erscheinungen hierbei constatirt waren, immer mit grossen Kohlrausch'schen Condensatoren gearbeitet, deren Platten 15 cm Durchmesser und höchstens 3 cm Abstand hatten. Die Aufhängung der Platten und Stäbchen war folgende: Eine dünne kreisförmige Platte oder ein dünnes Stäbchen aus dem Dielectricum wurde durch ein Tröpfchen Schellack an ein gefirnisstes Glasstäbchen gekittet, das in einen Spiegel mit zwei Haken eingehängt wurde. Letzterer hängt an einem Haken in dem Aufhängefaden in

1) Boltzmann, Wien. Ber. **68.** (2) p. 81. 1873.

Digitized by Google

einer Glasröhre. Von einer Dämpfung wurde abgesehen. Die Platten oder Stäbchen wurden genau unter 45° gegen den Spiegel befestigt und der Spiegel auf optischem Wege den Condensatorplatten parallel gestellt. In diesem Falle ist eine Einwirkung der Ladungen auf die Aufhängungsvorrichtung nicht vorhanden. Sie zeigt sich aber, wenn der Spiegel einigermaassen beträchtliche Winkel mit den Condensatorplatten bildet. Das Ganze befindet sich in einem Gehäuse, welches durch ein Drahtnetz vor äusseren Einwirkungen geschützt werden kann.

Falls die Condensatorpatten *statisch* geladen werden, so hängen die beiden Kräfte des Kräftepaares ab erstens von den durch Influenz im Dielectricum erzeugten electrischen Polarisationen, welche den auf den Platten vorhandenen Electricitätsmengen und daher auch den auf ihnen vorhandenen Potentialen proportional sind, zweitens aber auch von den auf dem Dielectricum schon vor der Influenzirung etwa vorhandenen freien Electricitätsmengen, welche sich durch die Flamme allerdings gewöhnlich beseitigen lassen. Ist V die Potentialdifferenz der Platten, so wird in diesem Falle bei Commutirung der Condensatorplatten die Drehung an Grösse und eventuell auch an Richtung verschieden sein. Sie wird nämlich in dem einen Falle sein: $\alpha = l V + m V^2$, im anderen Falle $\alpha_1 = - l V + m V^2$, worin l ein Maass für die freie Ladung des Dielectricums, m ein Maass für die Polarisirung desselben ist.

Falls dagegen das Feld von *electrischen Schwingungen* durchzogen wird, so heben sich, wenn nur die Schwingungen rasch genug gegen die Oscillationsdauer des aufgehängten Systems stattfinden, die von den freien Electrisirungen erzeugten Drehmomente auf und man erhält Ausschläge des Körpers, welche dem Quadrat der Potentialdifferenz proportional sein und immer nach derselben Richtung gehen müssen. So lange die Oscillationen nicht allzu rasch werden, kann man die electrischen Bewegungen als *quasiastatische* ansehen. Bei sehr raschen Oscillationen treten abweichende Vorgänge auf, welche übrigens das quadratische Gesetz nicht beeinflussen. Es ist also die Potentialdifferenz der Platten $V = C \sqrt{\alpha}$, wo α der Drehungswinkel und C der Reductionsfactor ist. Ist letzterer durch einen Vergleich mit absoluten Messungen bestimmt, so lassen sich die Spannungen direct in Volts ausdrücken. Um

Digitized by Google

zunächst zu constatiren, dass die Drehungswinkel dem Quadrat der Potentialdifferenz proportional sind, haben wir eine dünne kreisförmige Platte aus Schwefel (Gewicht 0,660 gr, Durchmesser 21 mm, Dicke 0,95 mm) benutzt. Die Condensatorplatten wurden durch die Schwingungen des Entladungsfunkens einer Leydener Flasche geladen. Eine Leydener Flasche wurde durch einen Inductionsapparat geladen und durch ein Funkenmikrometer oscillirend entladen. Die Kugeln desselben hatten 1,1 cm Durchmesser und ihnen parallel war der Condensator geschaltet. Die Entladungen des Inductoriums waren durchaus nicht regelmässig, wie das bei den Unterbrechungen durch einen Hammer nicht anders zu erwarten war. Das Instrument folgt aber jeder Veränderung des Hammers und der Funkenstrecke unmittelbar und genau. Im Mittel aus einer Reihe von Beobachtungen ergaben sich nun folgende Zahlen:

Funkenlänge im Mikrometer	Ausschlag α	Ausschlag reducirt auf Winkel	Spannung berechnet
1 mm	37,65	37,63	1
2 „	116,6	116,4	1,759
3 „	193,0	191,7	2,257
4 „	322,5	316,7	2,901
5 „	428,8	408,2	3,353

Der Abstand von Spiegel und Scala war 1430 mm. Die letzten Zahlen der Columne sind unter der Annahme $V = C\sqrt{\alpha}$ berechnet, indem die Spannung für 1 mm = 1 gesetzt wurde.

Zum Vergleich mit den letzten Zahlen können die Versuche von Baille[1]), Freyberg[2]), Quincke[3]), Paschen[4]), Bichat und Blondlot[5]), Heydweiller[6]) und Anderen dienen, welche zum Theil ebenfalls mit Kugeln von demselben Durchmesser gearbeitet haben und absolute Electrometer benützt haben. Die Zusammenstellung der Zahlen von Baille und Bichat und Blondlot mit den unserigen ergiebt z. B.

1) Baille, Ann. chim. phys. (5) **25.** p. 531. 1882.
2) Freyberg, Wied. Ann. **38.** p. 231. 1889.
3) Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 562. 1883.
4) Paschen, Wied. Ann. **37.** p. 69. 1889.
5) Bichat und Blondlot, Arch. de Gen. (3) **28.** p. 40. 1892.
6) Heydweiller, Wied. Ann. **40.** p. 464. 1890.

Digitized by Google

Funkenlänge	Baille	Bichat und Blondlot	Graetz und Fomm
1 mm	1	1	1
2 „	1,739	1,708	1,759
3 „	2,447	2,373	2,257
4 „	2,940	2,963	2,901
5 „	3,572	3,497	3,353

Da die Potentialdifferenz bei 1 mm Funkenlänge nach Baille's Messungen 15,25, nach Bichat und Blondlot 16,1 electrostatische Einheiten, also im Mittel 4700 Volt ist, so umfassen die obigen Messungen ein Intervall von 4700 bis 15300 Volt, ein Intervall, welches durch Aenderung des Plattenabstandes nach unten und oben beträchtlich ausgedehnt werden kann. Es lässt sich daher dieses Instrument zur Messung der Spannung electrischer Oscillationen zweckmässig benutzen; es würde dann als *„dielectrischer Spannungsmesser"* zu bezeichnen sein. Wir konnten auf diese Weise die Spannung einer Wechselstrommaschine von 60 Volt noch bequem messen, so wie andererseits die Spannung von Funken von mehreren Centimetern Länge.

Nachdem so das quadratische Gesetz für die Schwefelscheibe bewiesen war, haben wir für andere Formen und Substanzen, weil die Potentialdifferenz, wenn man mit den Entladungsfunken einer Leydener Flasche arbeitet, ziemlich beträchtlichen Schwankungen unterliegt, immer *zwei* parallel geschaltete Apparate angewendet, deren einer uns das Maass für die gemeinschaftliche Potentialdifferenz der Platten gab, während an dem zweiten die Drehung verschiedener Substanzen gemessen wurde. Beide Instrumente bestanden aus Kohlrausch'schen Condensatoren, zwischen deren Platten die dielectrischen Körper bifilar hingen. In dem ersten, welches wir kurz das Standardinstrument nennen wollen, befand sich eine dünne Kreisscheibe aus Schwefel von 716 mgr Gewicht, 20 mm Durchmesser, 1,14 mm Dicke. Die Platten beider Condensatoren wurden oscillirend durch die Entladungsfunken einer Leydener Flasche geladen. Die Funkenstrecke wurde für die folgenden Versuche jedesmal $^1/_2$. 1, $1^1/_2$ mm weit genommen. Die Drehung des untersuchten Körpers D, dividirt durch die gleichzeitige Drehung D_s im Standardinstrument, ist diejenige

Digitized by Google

Grösse α, welche im Folgenden angegeben ist. Wenn das Gesetz von dem Quadrat der Potentialdifferenz für alle Scheiben und alle Stäbchen richtig ist, muss sich α constant für alle Funkenlängen ergeben.

A. Versuche mit Kreisscheiben.

I. Paraffinplatte I.

Gewicht 364 mg, Durchmesser 20 mm, Dicke 1,30 mm.

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
α =	0,6421	0,6195	0,6298
	0,6236	0,6145	0,6236
	0,6213	0,6106	0,6221
Mittel	0,6290	0,6149	0,6252

II. Paraffinplatte II.

Gewicht 925 mg, Durchmesser 20 mm, Dicke 3,31 mm.

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
α =	0,8950	0,8922	0,8970
	0,9118	0,9033	0,8874
	0,9064	0,8824	0,8915
Mittel	0,9011	0,8926	0,8920

III. Schwefelplatte I.

Gewicht 882 mg, Durchmesser 20 mm. Dicke 1,40 mm.

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
α =	1,244	1,243	1,235
	1,278	1,222	1,239
	1,225	1,246	1,219
Mittel	1,249	1,237	1,231

IV. Schwefelplatte II.

Gewicht 1735 mg, Durchmesser 20 mm, Dicke 2,76 mm.

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
α =	1,795	1,772	1,752
	1,807	1,774	1,785
	1,794	1,771	1,740
Mittel	1,798	1,772	1,759

B. Versuche mit Stäbchen.

V. Paraffinstäbchen I.

Gewicht 221 mg, Länge 20 mm, Durchmesser 3,97

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
α =	0,1881	0,1808	0,1800
	0,1917	0,1772	0,1795
	0,1869	0,1749	—
Mittel	0,1889	0,1776	0,1798

Digitized by Google

VI. Paraffinstäbchen II.
Gewicht 406 mg, Länge 20 mm, Durchmesser 5,39 mm.

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
α =	0,2306	0,2291	0,2318
	0,2328	0,2321	0,2350
	0,2336	0,2261	0,2338
Mittel	0,2323	0,2291	0,2335

VII. Schwefelstäbchen I.
Gewicht 499 mg, Länge 20 mm, Durchmnsser 3,98 mm.

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
α =	0,3740	0,3997	0,3985
	0,3808	0,4053	0,3969
	0,3838	0,4111	0,3921
Mittel	0,3795	0,4053	0,3958

VIII. Schwefelstäbchen II.
Gewicht 906 mg, Länge 20 mm, Durchmesser 5,37 mm

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
α =	0,4552	0,4528	0,4258
	0,4638	0,4549	0,4471
	0,4511	0,4520	0,4471
Mittel	0,4567	0,4532	0,4400

Aus diesen Zahlen ersieht man zunächst, dass thatsächlich in dem homogenen Feld unter diesen Bedingungen regelmässige Drehungen stattfinden, die in allen Fällen dem Quadrat der Potentialdifferenz proportional sind.

Dass die Mitte eines electrostatischen Feldes, welches von zwei Platten der angegebenen Grösse gebildet wird, *homogen* ist, wird nicht bestritten werden. Man wird aber vielleicht sagen können, dass zwar bei dauernder Ladung räumliche Homogenität vorhanden wäre, dass aber bei den raschen *Oscillationen* der Entladungen der Leydener Flasche zunächst eine zeitliche und dadurch im Felde auch eine räumliche Inhomogenität entstehen könne. Es würde das heissen, dass für die hier inbetracht kommenden Schwingungen in dem Raum zwischen den Condensatorplatten schon merkliche Verschiedenheiten der Phasen auftreten. An sich ist diese Vermuthung wohl berechtigt und wir glauben auch in einer späteren Mittheilung das Mitwirken dieser Verhältnisse beweisen zu können. Eine solche Phasendifferenz würde eine räumliche Inhomogenität

Digitized by Google

in den verschiedenen aufeinander folgenden Schichten parallel den Condensatorplatten (nicht innerhalb jeder solchen Schicht) hervorbringen und könnte dadurch immerhin drehende Wirkungen verursachen. Dass aber die Ursache der Erscheinungen darin *nicht* liegt, wird dadurch bewiesen, dass wir dieselben Resultate auch bei ganz langsamen Oscillationen (ca. 60 pro sec) und auch bei rein statischer Ladung erhielten. Um sehr langsame Oscillationen anzuwenden, brauchten wir blos die Kugeln des Funkenmikrometers so weit auseinander zu schieben, dass kein Funke mehr überging. Dann folgten sich die Ladungen nur in dem Tempo, in dem der Unterbrecher des Ruhmkorff spielte. Wir erhielten dabei je nach der angewendeten Spannung Drehungen von derselben Grösse, wie bei raschen Oscillationen und z. B. bei den obigen Substanzen folgende Werthe von a

Paraffinplatte I	Paraffinplatte II	Schwefelplatte I	Schwefelplatte II
0,6152	0,8739	1,260	1,684
Paraffinstäbchen I	**Paraffinstäbchen II**	**Schwefelstäbchen I**	**Schwefelstäbchen II**
0,1656	0,2281	0,3625	0,4834

Durch die Oscillationen ist also die Erscheinung nicht bedingt. Eine weitere Vermuthung könnte dahin gehen, dass die Erscheinungen durch *Rückstandsbildung* oder *Hysteresis* verursacht sind. Man wird diese Vermuthung nicht anwenden können auf den Schwefel, von dem Boltzmann gezeigt hat, dass er keine Nachwirkung zeigt. In unseren Versuchen würde sich die Nachwirkung in der Weise aussprechen, dass das Dielectricum unter dem Einfluss der Oscillationen selbst geladen wird und daher je nach seiner Ladung eine andere Stellung im Felde annimmt. Die Hysteresis würde sich also durch eine Veränderung der Nulllage nach jedem Versuch kenntlich machen. Eine solche zeigte sich thatsächlich in manchen Fällen, bei Schwefel aber nie, und auch bei Paraffin, wo sie deutlich war, betrug die Nullpunktverschiebung nach längerer Einwirkung der Ladungen nur einen oder einige Scalentheile. Also auch darauf können die Erscheinungen nicht beruhen.

Der Einwand, dass *Leitung* vorhanden wäre, wird bei solchen Isolatoren wie Schwefel, Paraffin, Schellack und Celluloid, (mit denen wir ganz ebensolche Resultate erhielten), nicht

Digitized by Google

erhoben werden können. Ebenso wenig wird man die Erscheinungen auf etwaige *Krystallstructur* schieben können, da sie sich in Schellack ebenso wie bei Schwefel ergaben. Durch *Electrostriction* werden die Körper allerdings etwas deformirt, doch sind die Kräfte zu klein, um wesentliche Deformationen hervorzubringen und ausserdem müssten die Drehungen dann den vierten Potenzen der Potentialdifferenz, nicht den Quadraten proportional sein.

Wir können daher aussprechen, dass es eine Eigenschaft vollkommen homogener und isotroper dielectrischer Körper ist, im homogenen electrostatischen Felde Drehungsbewegungen ausführen.

Nach den oben angeführten Betrachtungen erfordert dieses Resultat, wenn man die Maxwell-Hertz'sche Theorie der Dielectrica annimmt, eine besondere Erklärung, da diese einen dielectrischen Körper als einen ganz stetigen ansieht, ohne auf die Molecularstructur desselben Rücksicht zu nehmen, da sie also, wie Fresnel es für das Licht that, die durchsichtigen Körper ersetzt durch einen idealen homogenen Aether von besonderer Elasticität. In der Theorie, die Poisson für die magnetische Induction aufgestellt hat und die von Mosotti und Faraday für die Dielectrica acceptirt wurde, findet man zunächt auch keine Erklärung, wenn man, wie Mascart und Joubert, das Dielectricum aus leitenden Partikeln (Kugeln) bestehen lässt, welche in einen nicht leitenden Stoff eingeschlossen sind *und sich gegenseitig nicht beeinflussen.* Es lässt sich leicht einsehen, dass, wenn die leitenden Partikeln keine Einwirkung auf einander ausüben, dass dann bei dieser Theorie von einer Drehung, sogar bei einem beliebig gestalteten dielectrischen Körper keine Rede sein kann. Denn in jeder Kugel bilden sich die beiden Pole in der Richtung der Kraftlinien des Feldes und es ist daher kein Grund für eine Drehung vorhanden.[1])

Wenn dagegen, wie es bei der Nähe der leitenden Partikel sein muss[2]), eine gegenseitige Einwirkung derselben auf einander angenommen wird, so sind unsere Erscheinungen ver-

1) Vgl. Mascart, Handbuch der statischen Electricität (deutsch von Wallentin) **1.** p. 618.

2) Mascart u. Joubert, Electricität und Magnetismus. **1.** § 167.

Digitized by Google

ständlich. Denken wir uns nämlich eine Reihe von leitenden Kugeln auf einer nicht leitenden Axe befestigt und in ein electrostatisches Feld gebracht, dessen Kraftlinien den Winkel δ mit der Axe bilden. Die Kugeln sollen auf einander einwirken. Dann ist die electrische Axe jeder Kugel nicht den Kraftlinien parallel, sondern sie bildet kleinere Winkel als δ mit der gemeinsamen Axe der Kugeln, Winkel, die von Kugel zu Kugel variiren können. Daher sind die einzelnen Kugeln nicht im Gleichgewicht im Felde, sondern es wirkt auf sie und daher auf das ganze System ein Kräftepaar, welches die gemeinsame Axe den Kraftlinien parallel zu stellen sucht.

Dies ist aber gerade das Ergebniss unserer Beobachtungen. Betrachtet man die leitenden Kugeln als von molecularer Grösse, so hat diese Constitution eines Dielectricums nichts, was nicht unseren allgemeinen Anschauungen über die Molecularconstitution der Körper entspricht.

Nach dieser Sachlage ist die Behandlung der Poisson'schen Theorie, wie sie von den französischen Autoren gegeben wird, mit den Thatsachen nicht in Einklang und man muss vielmehr die strenge Theorie zu Hülfe nehmen, welche eine Einwirkung der polarisirten Elemente auf einander annimmt. Daraus lassen sich dann unsere Erscheinungen entwickeln.

Wenn die x-Axe die Rotationsaxe unseres Ellipsoids ist, wenn ferner P die electrische Kraft in unserem Felde, d. h. die Potentialdifferenz W der Platten dividirt durch den Abstand ($P = W/d$) ist, wenn ferner P mit der x-Axe den Winkel φ bildet und wenn mit $\varkappa$ die Dielectrisirungsconstante ($1 + 4\pi\varkappa$ ist die Dielectricitätsconstante), mit M das Torsionsmoment der unifilaren Aufhängung bezeichnet wird, so ist der dielectrische Körper im Gleichgewicht, wenn er sich um einen Winkel α gedreht hat, sodass

$$\frac{M\alpha}{\cos 2\alpha} = \frac{\varkappa^2 P^2 \sin 2\varphi\,(B_0 - A_0)\,V}{(1 + \varkappa A_0)(1 + \varkappa B_0)}$$

ist. Darin ist V das Volumen des Ellipsoids und $A_0\,B_0$ sind Constanten, die von dem Axenverhältniss abhängen. Es lassen sich dadurch die Dielectricitätsconstanten der Körper bestimmen.

Wir kommen darauf in einer folgenden Arbeit zurück.

München, Physik. Inst. d. Univers., Nov. 1893.

Digitized by Google

8. *Ueber Dielectricitätsconstanten fester und optische Brechungsexponenten geschmolzener Salze; von Leo Arons.*

Im Jahre 1892 veröffentlichte Bouty[1]) eine Arbeit „Ueber die Coexistenz der Dielectricität und der electrolytischen Leitung". Die Ergebnisse Bouty's boten zwar an sich kein besonderes Interesse, da Cohn und ich[2]) dieselben bereits einige Jahre vorher bedeutend schlagender nach der gleichen experimentellen Methode erhalten hatten, weil wir mit vollkommneren Apparaten als Bouty arbeiteten. Dagegen schrieb Bouty denjenigen seiner „Messungen, die mit festen Salzen ausgeführt wurden, besondere Wichtigkeit zu"; denn, sagt er an einer anderen Stelle, „wir haben hier Körper, bei welchen das dielectrische Vermögen und die Leitung, deren Superposition wir eben festgestellt haben, denselben Molecülen angehören". Bouty hatte diese Messungen mit Condensatoren ausgeführt, die mit geschmolzenem und wieder erstarrtem KNO_3, $NaNO_3$ und mit einer Mischung $KNO_3 + NaNO_3$ (nach gleichen Aequivalenten) gefüllt waren. Versuche, die ich im Jahre 1890 mit geschmolzenem KNO_3 nach der Schiller'schen Methode angestellt hatte, liessen mich bezweifeln, dass gerade bei diesen Dielectricis die Verhältnisse so einfach liegen; ich habe deshalb die Messungen nach Erscheinen der Bouty'schen Arbeit von neuem aufgenommen und will im Folgenden die Ergebnisse derselben kurz mittheilen; hinzufügen werde ich einige Beobachtungen, welche andere Eigenschaften geschmolzener und erstarrter Salze betreffen und mit dem eigentlichen Inhalt des folgenden nur in losem Zusammenhange stehen.

I. Messung der Dielectricitätsconstante von KNO_3, $NaNO_3$ und $KNO_3 + NaNO_3$.

Wie bereits oben bemerkt, bediente ich mich der Schiller'schen[3]) Methode zur Messung der Dielectricitätsconstanten. Als

1) E. Bouty, Ann. de chim. (6) **27.** p. 62. 1892; L. Graetz, Phys. Rev. **2.** p. 478 u. 588. München 1892.

2) Cohn u. Arons, Wied. Ann. **33.** p. 24. 1888.

3) Schiller, Pogg. Ann. **152.** p. 555. 1874.

Digitized by Google

Condensator benutzte ich den gelegentlich einer früheren Arbeit[1]) beschriebenen Flüssigkeitscondensator, dessen Platten durch Quarzplättchen voneinander getrennt waren. In dem cylindrischen Gefäss, dessen Boden mittels einer Libelle genau horizontal gestellt war, wurde das betreffende Salz geschmolzen; hierzu wurden zunächst zwei Bunsen'sche Dreibrenner benutzt; nachdem sich der Boden des Gefässes mit einer flüssigen Salzschicht bedeckt hat, reichte für die weitere Schmelzung *ein* Dreibrenner hin; es war wünschenswerth, die Temperatur nicht unnöthig hoch steigen zu lassen, um dic Umwandlung in Nitrite unter O-Entwickelung zu vermeiden.[2]) Nachdem das Gefäss bis 1—2 cm unter dem Rande mit dem geschmolzenen Salze gefüllt war, wurden drei Quarzplättchen hineingeworfen und mit einem Glasstab in die geeigneten Lagen gebracht, darauf die Mittelplatte zunächst vertical eingesenkt und unter Vermeidung des Zurückbleibens von Luftblasen langsam in ihre horizontale Lage auf die Quarzstücke gebracht; in gleicher Weise wurde mit den die obere Belegung bildenden halbkreisförmigen Platten verfahren. Erst nachdem alles an Ort und Stelle war, wurde die Flamme gelöscht und abgewartet, bis das Ganze erstarrt war. Schon hier sei bemerkt, dass KNO_3 und $NaNO_3$ in krystallinischem Gefüge erstarrte, während das Gemisch aus beiden, entsprechend den Moleculargewichten, eine porzellanartige Masse lieferte. Risse, wie sie Bouty beschreibt, habe ich nur an der Oberfläche des $NaNO_3$ beobachtet; aber auch diese reichten nicht bis zu den für die electrischen Vorgänge in Betracht kommenden Schichten hinab. Das Einbetten in die grosse Masse des Salzes scheint mir ein wesentlicher Vortheil gegenüber Bouty's Verfahren, der seine — verhältnissmässig kleinen — mit Klemmen zusammengeschraubten Condensatorplatten in das flüssige Salz taucht und bei beginnender Erstarrung herauszieht.

A. KNO_3. Es zeigte sich, dass die Dielectricitätsconstante stets mit der Zeit erheblich abnahm. Es wurden deshalb die

---

1) Arons, Wied. Ann. **35.** p. 291. 1888.

2) Eine von meinem Collegen Hrn. Rimbach im chem. Institut nach den Versuchen vorgenommene Analyse zeigte, dass das KNO_3 gar kein Nitrit enthielt, das $NaNO_3$ wohl Spuren, die sich aber quantitativ nicht bestimmen liessen.

Versuchsreihen immer über mehre Tage ausgedehnt. Die Dauer der electrischen Schwingungen, wenn nur das Electrometer mit der secundären Spirale des Inductoriums in Verbindung stand (T_0), wurde, ebenso wie die Schwingungsdauer T_2, wenn der mit dem Salz gefüllte Condensator angeschlossen war, täglich bestimmt. Die Schwingungsdauer T_1 für den Condensator in Luft wurde vor und nach der Versuchsreihe bestimmt; in dem Ausdruck für die Dielectricitätsconstante

$$\mu = \frac{T_2^2 - T_0^2}{T_1^2 - T_0^2}$$

wurden immer die zusammengehörigen Werthe berücksichtigt, sodass etwaige Aenderungen in der Capacität des äusseren Systems eliminirt waren. Ich theile die Ergebnisse von zwei Versuchsreihen mit. In der ersten Columne steht die Zeit, welche seit dem Beginn des Erstarrens verflossen, in der zweiten die Dielectricitätsconstante.

Tabelle 1.

Nach	16	36	84	108	132	156	180	204	300	Stunden
betrug μ	4,00	3,50	3,33	3,12	2,90	2,89	2,93	2,89	2,90	

Die zweite Versuchsreihe ist deshalb von Interesse, weil sie bald nach dem Anfang des Erstarrens begonnen wurde. Bekanntlich gibt sich bei Anwendung der Schiller'schen Methode ein etwa vorhandenes Leitungsvermögen der Substanz im Condensator durch eine erhebliche Verstärkung der selbstverständlich immer vorhandenen Dämpfung der Schwingungen zu erkennen. Bei Reihe I war die Dämpfung zu gering, um auf die Schwingungsdauer einen Einfluss ausüben zu können. Auch in der folgenden Reihe II bedurfte es nur für die erste Messung ($^1/_2$ Stunde nach dem Erstarren an der Oberfläche) einer Berücksichtigung der Dämpfung. ($T_2^2 = T_2'^2(\pi^2/(\pi^2 + \lambda^2))$, wenn T_2' die bei dem logarithmischen Decrement λ beobachtete Schwingungsdauer).

Tabelle 2.

Nach	0,5	1,3	1,8	3,5	5,5	Stunden
betrug μ	5,73	4,45	4,30	4,21	4,18	

Nach	1	1,5	3	3,5	4	4,5	5	6	7	8	15	18	Tagen
betrug μ	3,65	3,41	2,95	2,87	2,71	2,68	2,63	2,59	2,56	2,55	2,54	2,56	

Die Abnahme von μ ist also in den ersten Stunden eine ausserordentlich grosse; sie wird bald ziemlich klein und erscheint in beiden Reihen in 5—6 Tagen beendet zu sein. Die endlichen Werthe von μ nach I. und II. weichen nicht unerheblich voneinander ab.

Bouty scheint ähnliche Erfahrungen gemacht zu haben, denn er schreibt „KNO_3 und $NaNO_3$ im reinen Zustande, die bezüglich bei 327° und 298° schmelzen, sind für diese Versuche relativ schwierig zu handhaben“ . . . „Die Mischung zu gleichen Aequivalenten KNO_3 und $NaNO_3$, die viel leichter schmelzbar ist (Temp. 219°), liefert im Gegentheil eine Masse von porzellanartigem Aussehen, welche zusammenhängend in der Structur und sehr fein krystallinisch ist. . . Diese Mischung also habe ich für die definitiven Versuche hauptsächlich benutzt.“

B. $\mathbf{KNO_3 + NaNO_3}$. Vor der Mittheilung meiner Versuchssuchsergebnisse mit der Mischung $KNO_3 + NaNO_3$ erlaube ich mir zwei Bemerkungen. Erstens sind auch für diese Mischung die von Bouty erhaltenen Resultate recht wenig überein stimmend; er findet für die Dielectricitätsconstanten an dem nämlichen Condensator gemessen

	1	2	3 Tage nach der Zusammensetzung.
$\mu =$	3,76	3,69	4,01.

Bouty schreibt die Abweichungen der Ungenauigkeit einer Methode zu, wogegen bei dem unregelmässigen Gang der Werthe kaum etwas einzuwenden ist. Aber abgesehen hiervon ist zweitens zu fragen, ob man die Ergebnisse mit der *Mischung* wirklich als Beweis des Satzes betrachten darf, dass hier „das dielectrische Vermögen und die Leitung denselben Molecülen angehören“? Bezüglich des KNO_3 und $NaNO_3$ bemerkt Bouty nur, dass der Werth $\mu = 4$, den er als den besten für die Mischung betrachtet, „auch dem reinen KNO_3 und $NaNO_3$ zuzukommen scheint“. Für KNO_3 liegt der Werth innerhalb der von mir beobachteten. Für $NaNO_3$ erhalte ich, wie wir unten sehen werden, eine erheblich grössere Dielectricitätsconstante.

Nach meinen eigenen Erfahrungen mit der Mischung $KNO_3 + NaNO_3$ kann ich zunächst bestätigen, was Bouty über das Aussehen derselben mittheilt. Um so mehr war ich

überrascht, bei der Messung der Dielectricitätsconstante ebenfalls eine erhebliche Abnahme dieser Grösse mit der seit der Erstarrung verflossenen Zeit zu finden. Das Ergebniss einer Versuchsreihe war z. B.

Tabelle 3.

nach	0,5	0,75	1,5	2,5	5,5	6,5	8,5	11,5	14,5	Tagen
betrug μ	7,48	7,43	7,11	6,76	6,21	6,14	5,89	5,73	5,53	

Es scheint, dass die Aenderungen etwas langsamer vor sich gehen, dafür aber länger andauern, als beim reinen KNO_3.

Eine ziemlich einleuchtende Erklärung dieser sonderbaren Thatsachen lässt sich nun geben, wenn wir noch das Verhalten des reinen $NaNO_3$ ins Auge fassen.

C. Ich führte schon oben an, dass ich nur beim $NaNO_3$ sichtbare Risse in der erstarrten Masse erblicken konnte; dieselben verliefen ziemlich genau vertical abwärts; in die untersten Schichten, die für die Messung in Betracht kamen, schienen sie nicht einzudringen. Das Gemisch erstarrte, wie gesagt, porzellanartig mit ebener Oberfläche, das KNO_3 wurde wellig; es blieb am Rande und namentlich um die Zuleitungsdrähte etwas höher stehen und zeigte dazwischen sanft gekrümmte Einsenkungen. Anfangs war wenigstens die oberste Schicht durchsichtig. Sehr bald wurde aber auch diese, wie das Innere schon vorher, milchweiss; lange Zeit hindurch noch nach Tagen war ein gelegentliches Knistern und Knacken in der Masse zu hören. Das $NaNO_3$ dagegen erstarrte wieder mit ziemlich ebener Oberfläche, welche eine ganze Reihe ziemlich grosser Krystallflächen erkennen liess und bis in Tiefe von einigen Millimetern durchsichtig blieb. Die oben erwähnten verticalen Risse bildeten sich unter lautem Krachen, das mit der Zeit schwächer wurde, ohne so bald ganz aufzuhören. Gleichzeitig ergab sich, dass die Dielectricitätsconstante, welche sich auch kurz nach dem Erstarren nur sehr wenig änderte, sehr bald constant wurde, soweit sich das bei dem etwas schwankenden Verlauf der beobachteten Werthe mit der Zeit behaupten lässt.

So war z. B.

nach	1	2	3	5	6	7	8	9	10	12	Tagen
μ	5,32	5,29	5,19	5,21	5,15	5,30	5,12	5,06	5,12	5,18	

Digitized by Google

Ich betone, dass der meines Erachtens besonders charakteristische Werth von μ nach Verlauf von 7 Tagen wegen seiner Auffälligkeit für den ersten Anblick durch eine besonders grosse Zahl sehr gut übereinstimmender Schwingungsdauermessungen festgelegt ist.

Eine zweite Reihe gibt Rechenschaft von den Aenderungen sofort nach dem Erstarren, die Zeit der sichtbaren Rissbildung also inbegriffen. Es war (die absoluten Werthe sind mangels einer besonderen Messung des Luftcondensators nicht ganz sicher)

nach	0,5	2	7	24	120	Stunden
μ	6,21	5,76	5,61	5,78	5,52	

Abgesehen vom allerersten Werth (bei welchem ohnedies eine schnell verschwindende Dämpfung die Beobachtung etwas unsicher machte) ist kaum eine nennenswerthe Abnahme der Dielectricitätsconstante festzustellen.

D. Sämmtliche Erscheinungen lassen sich nun erklären, wenn man berücksichtigt, dass das KNO_3 im allgemeinen in sechsseitigen Prismen des rhombischen Systems krystallisirt, dagegen nahe dem Schmelzpunkt in die rhomboedrische Form übergeht[1]), und wenn man zu dieser *Thatsache* die *Annahme* fügt, dass das rhomboedrische KNO_3 eine viel grössere Dielectricitätsconstante besitzt als das rhombische. Die anfänglich rasche, sodann langsamer einem Endwerth zustrebende Abnahme der Capacität des mit KNO_3 gefüllten Condensators würde der Umwandlung der rhomboedrischen in die rhombische Krystallform entsprechen; als Dielectricitätsconstante des gewöhnlichen rhombischen KNO_3 hätten wir mithin den Werth 2,5 anzusehen.[2]) Ganz ähnlich wird es sich mit dem Gemisch $KNO_3 + NaNO_3$ verhalten müssen; nur wird hier die Umwandlung des rhomboedrischen in das rhombische KNO_3 viel langsamer vor sich gehen, da die Gegenwart des rhomboedrischen $NaNO_3$ der gleichen Form des KNO_3 eine grössere Stabilität

1) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. **4.** p. 618 ff. 1889; vgl. G. Lehmann, Wied. Ann. **24.** p. 13 f. 1885.

2) Selbstverständlich kann es sich, da die Dielectricitätsconstante der KNO_3-Krystalle höchst wahrscheinlich nach nach den verschiedenen Richtungen verschieden sein wird, nur um einen Mittelwerth handeln.

Digitized by Google

verleiht (Isodimorphie). Ja, wir werden annehmen dürfen, dass ein nicht unerheblicher Theil des KNO_3 der Mischung in der rhomboedrischen Form verbleibt, wodurch sich — abgesehen von der grösseren Dichte[1]) — die grosse Dielectricitätsconstante erklären würde.

Nehmen wir die Dielectricitätsconstante des $NaNO_3$ zu 5,2, diejenige der Mischung zu 5,5, die Dichte der Füllung bei $NaNO_3$ zu 1,9, bei KNO_3 zu 1,8, bei der Mischung zu 2,0[1]), so erhalten wir nach der Mischungsformel

a) $$p_1 \frac{\mu_1 - 1}{\mu_1 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} + p_2 \frac{\mu_2 - 1}{\mu_2 + 2} \cdot = (p_1 + p_2) \frac{\mu - 1}{\mu + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad \left[\begin{matrix} p_1 = 101\ (KNO_3) \\ p_2 = 85\ (NaNO_3) \end{matrix}\right]$$

für μ_1 (KNO_3) ca. 4,5; hierbei ist zu berücksichtigen, dass $\mu = 5{,}5$ für die Mischung noch nicht dem Endwerth zu entsprechen scheint. Da wir dem rhombischen KNO_3 den Werth $\mu = 2{,}5$ zuschreiben müssen, so ist die Dielectricitätsconstante des rhomboedrischen KNO_3, selbst wenn wir einem erheblichen Theil der Gesammtmenge diese Krystallform zuschreiben, bedeutend grösser als 4,5 anzunehmen.[2]) Eine weitere auch nur näherungsweise Rechnung ist nicht möglich, da wir über die Dichte der rhomboedrischen Form nichts anzugeben wissen und Schlüsse auf das Verhältniss der Dielectricitätsconstanten der Componenten zum Gemisch bestenfalls, wie oben, auf Grund der Formel (a) gezogen werden können.[3])

Berücksichtigt man, dass nach Messungen von Borel[4]) die Dielectricitätsconstanten nach verschiedenen Richtungen im nämlichen Krystall erheblich voneinander abweichen können (für $SO_4Mg + 7H_2O$ findet Borel für die drei Hauptrichtungen als Werthe der Dielectricitätsconstante 8,28, 6,05, 5,26), so wird man unsere Annahme sehr verschiedener Dielectricitätsconstanten für dieselbe Substanz (KNO_3) in verschiedenen

---

1) Vgl. u. p. 107.

2) Im eben berechneten Falle ist übrigens die Dielectricitätsconstante des Gemisches *grösser*, als jede der Dielectricitätsconstanten der Componenten (Dichte).

3) Auch für die Verwendung dieser Formel kann man nur die allerdings sehr weitgehende Leistung der analogen für das optische Brechungsvermögen anführen. Vgl. Nernst, Theoret. Chem. p. 95 u. p. 259 ff.

4) Borel, Rech. des Constantes diélectriques principales de quelques substances cristallisées biaxes etc. Dissert. Genève 1893.

Digitized by Google

Krystallformen für nicht unberechtigt halten dürfen. Gleichzeitig beantwortet sich die oben gestellte Frage, ob die Versuche Bouty's mit der Mischung $KNO_3 + NaNO_3$ ihn zu der Behauptung berechtigen, dass hier „das dielectrische Vermögen und die Leitung denselben Molecülen angehören" dahin, dass für diesen Nachweis, auf den er ganz besonderen Werth zu legen scheint, gerade die Mischung mit ihren vermuthlich in sehr verschiedenen und wechselnden Zuständen befindlichen Molecülen durchaus ungeeignet ist.

II. Es liegt die Frage nahe, ob nicht auch die Messung anderer physikalischer Constanten dieser Salze und ihrer Mischungen auf Vorgänge wie die oben geschilderten hinweisen. 1. Hier ist zunächst daran zu erinnern, dass das electrische Leitungsvermögen des KNO_3 zwischen 220 und 250° eine sehr schnelle Zunahme erfährt, während die weitere Steigerung auch über den Schmelzpunkt (336°) hinaus ziemlich constant bleibt. In der folgenden Tabelle enthält die erste Reihe die Temperaturen von 10 zu 10° ansteigend, die zweite die specifischen Leitungsvermögen ($k \cdot 10^8$) nach Graetz[1]); die dritte enthält als Maass der Zunahme die Differenz je zweier aufeinanderfolgender Werthe von k dividirt durch ihr arithmetisches Mittel (mit 100 multiplicirt).

t	220	230	240	250	260	270	280	290	300
$k \cdot 10^8$	3	21	225	2500	3300	3500	3550	4000	4700
$\frac{k_2 - {}_1k}{\frac{1}{2}(k_1 + k_2)} \cdot 10^2$	–	300	336	330	56	12	2	24	32

t	310	320	330	340	350	360	370	380
$k \cdot 10^8$	4900	5800	6000	6700	7050	7400	7730	8120
$\frac{k_2 - k_1}{\frac{1}{2}(k_1 + k_2)} \cdot 10^2$	8	34	8	22	10	10	8	10

Vergleichen wir damit den Verlauf des Leitungsvermögens mit der Temperatur bei den Silberhaloiden[2]) nach Kohlrausch, so finden wir beim AgBr (Schmelzpunkt 420°) einen durchweg gleichmässigen Verlauf, beim AgCl (Schmelzpunkt 487°) ein

1) Graetz, Wied. Ann. **40.** p. 18. 1890.
2) Kohlrausch, Wied. Ann. **17.** p. 642. 1882.

rapideres Anwachsen zwischen 450—500°, beim AgJ (Schmelzpunkt 550°) ein solches bei 130—150°. Dieses rapidere Anwachsen ist beim AgCl durch die Vorgänge beim Schmelzen bedingt; auch beim AgJ können wir intramoleculare Vorgänge zur Erklärung heranziehen, die sich auch anderweitig bemerkbar machen — das geschmolzene Salz zieht sich beim Erstarren zusammen, bis bei 142° eine plötzliche Ausdehnung stattfindet, die das Volumen über dasjenige beim Schmelzpunkt vergrössert.[1]) Beim KNO_3 dürfen wir vielleicht annehmen, dass sich im fraglichen Temperaturintervall die rhomboedrische Modification in grösserem Maassstabe bildet und hierdurch das Leitungsvermögen erheblich gebessert wird.

2. Ich habe die Aenderung der electromotorischen Kräfte zwischen Pt- und Al-Blechen, die in die geschmolzenen Salze getaucht wurden, vor, während und nach dem Erstarren mit Hülfe eines Thomson'schen Quadrantelectrometers verfolgt. Das KNO_3 setzte z. B. mit einem Werth von 0,74 Volt ein, während der Tiegel über der Flamme stand; sobald die Flamme entfernt war, begann die electromotorische Kraft zu sinken bis auf Werthe von 0,50 Volt, in dieser Zeit hat sich zunächst eine feste Oberfläche und im Innern am Rande und um die Electroden eine durchsichtige krystallinische Masse gebildet. Sobald die ganze Masse erstarrt und unter starkem Krachen weiss und undurchsichtig wurde, stieg die electromotorische Kraft auf 1,11 Volt. Während dieses Ansteigens zeigt das Electrometer bei besonders starkem Krachen sehr schnelle Zuckungen; ist der Maximalwerth erreicht, so steht das Electrometer 5 bis 8 Minuten ziemlich unverändert; sodann erfolgt eine Abnahme auf Werthe von ca. 0,8 Volt, Werthe, die constant bleiben, so lange das stetig abnehmende Leitvermögen einigermaassen zuverlässige Ablesungen gestattet.

Aehnlich verhielt sich die Mischung $KNO_3 + NaNO_3$. Beim Löschen der Flamme betrug z. B. die electromotorische Kraft zwischen den nämlichen Electroden in der Mischung 0,47 Volt; sie sank in 10 Minuten auf 0,15 Volt, während die Masse erstarrte; in den folgenden 8 Minuten trat ein regelmässiges Anwachsen der electromotorischen Kraft bis auf 0,72 Volt ein, die nach weiteren 20 Minuten noch 0,67 Volt betrug.

1) Fittig, Anorgan. Chem. p. 272.

Digitized by Google

Bei $NaNO_3$ konnte ich nur eine regelmässige Abnahme der electromotorischen Kraft von Werthen von 0,50 Volt auf solche von 0,15 Volt beobachten.

Wurden dieselben Electroden in concentrirte Lösungen von KNO_3, $KNO_3 + NaNO_3$ und $NaNO_3$ eingetaucht, so zeigten sie anfangs Werthe der electromotorischen Kraft von 0,75 Volt, entsprechend 0,55 bis 0,44 Volt und 0,51 Volt, ungefähr dieselben wie in dem geschmolzenen Salze. Die electromotorische Kraft der Ketten mit den concentrirten Lösungen nahm mit der Zeit ab. Auch die Beobachtungen über die electromotorische Kraft in den geschmolzenen und erstarrenden Salzen können durch den Uebergang des KNO_3 aus der rhomboedrischen in die rhombische Form erklärt werden.

3. Die auffallend starken Aenderungen der Dielectricitätsconstante im erstarrenden Kalisalpeter legten die Frage nahe, ob sich vielleicht für die Lichtbrechung ebenfalls auffällige Resultate ergeben würden. Ich bin dieser Frage insofern näher getreten, als ich den Brechungsexponenten der geschmolzenen Salze zu bestimmen suchte. Die Kenntniss dieser Grösse dürfte für eine ganze Anzahl von Physikern und Chemikern von Interesse sein; schwankt man doch für die Ermittelung eines mittleren Brechungsexponenten bei den optisch ein- und zweiaxigen Krystallen zwischen verschiedenen Annahmen[1]), während die Bestätigung des Satzes: „dass die specifische Brechung eines festen Körpers nicht beeinflusst wird durch den Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand“[2]) durch die Beobachtung an Salzlösungen bisher nur mangelhaft erfolgt ist. Der Brechungsexponent desselben Körpers in festem und flüssigem Zustand ist, soviel ich weiss, bisher nur für Wasser (Eis) und Phosphor[3]) gemessen worden, abgesehen von einigen älteren Bestimmungen für Bienenwachs und Zucker von Malus und Young. Ich bediente mich für meine Bestimmungen der etwas modificirten Chaulnes'schen Methode, indem ich mittels der Mikrometerverschiebung eines Zeiss'chen Mikroskops (Objectiv *A* Ocular III) den optischen Abstand zweier Marken einmal in Luft, sodann im geschmolzenen Salz bestimmte; der

1) Vgl. z. B. Le Blanc, Z. f. ph. Ch. **4.** p. 550. 1889.
2) Bedson u. Carleton Williams, Chem. Ber. **14.** p. 2549. 1881.
3) Damien, J. d. Phys. **10.** p. 198 u. 394. 1881.

Digitized by Google

Quotient beider Grössen ist der gesuchte Brechungsexponent. Als Marken dienten die Punkte *A* und *B* eines kleinen aufrecht stehenden Platinbleches von der Form Fig. 1. Der Abstand *A B* betrug stets etwa 3,5 mm; er findet eine obere Grenze in der Höhe der Mikrometerverschiebung. Das Platinblech stand vertical in rechteckigen Kästchen, die ich anfangs aus Speckstein schnitt, bis mir später die Königl. Porcellanmanufactur nach dem Muster derselben Kästchen aus Porcellan verfertigte, die natürlich viel dauerhafter sind. Die Seiten waren etwa $18 \times 18 \times 23$ mm, während die ebenfalls rechteckige Höhlung nur Seiten von $9 \times 9 \times 14$ mm hatte. Die Schmelzung der Salze geschah durch ein dünnes, galvanisch erhitztes Platinblech (Fig. 2), welches sich dem inneren Boden des Kästchens, sowie den beiden dem Platinblech (Fig. 1) parallelen Wänden desselben anschmiegte, sodass die kleine Salzmenge von drei Seiten erhitzt wurde.

Fig. 1.

Das Platinblech 2 wurde mittels einer grossen Messingzwinge an die entsprechenden äusseren Wände des Kästchens angepresst; zwischen das Messing und das Platin wurden behufs electrischer Isolirung Glimmerstückchen gelegt. Die Messingzwinge konnte ihrerseits durch geeignete Metallfedern auf dem Objecttisch des Mikroskops, der mit dicker Asbestpappe bedeckt war, befestigt werden. Die Beleuchtung der Punkte *A* und *B* lieferte das durch eine Linse concentrirte Licht einer Auer'chen Gasglühlichtlampe. Bestimmungen mit Wasser lieferten für 20^0 $n = 1{,}3336$ und $n = 1{,}3339$ in zwei von einander völlig unabhängigen Versuchsreihen, während für dieselbe Temperatur $n_D = 1{,}3329$, $n_E = 1{,}3350$ ist. Unsere Messungen werden also ungefähr für Licht von der Wellenlänge der *D*-Linie gelten. Dispersionsbestimmungen durch Einschalten gefärbter Gläser resp. Lösungen gaben wegen der geringeren Lichtstärke weniger gute Resultate. Uebrigens sind bei den geschmolzenen Salzen die Resultate viel unsicherer; nur die zweite Stelle hinter dem Komma dürfte bei den Brechungsexponenten noch einigermaassen sicher sein. Trotzdem ist noch die nur mit wenigen Einheiten der dritten Decimale ins

Fig. 2.

Digitized by Google

Gewicht fallende Correction wegen der Temperaturausdehnung des Platinbleches AB berücksichtigt.

Ich gebe in der folgenden Tabelle die Resultate für die untersuchten Salze und einige weitere Substanzen.

1 Substanz	2 Schmelzpunkt	3 n geschmolzen	4 n_D fest	5 Dichte (geschmolzen	6 Dichte (fest)
KNO_3	327—353	1,404	1,3346 1,5056 1,5064 Mittel 1,4489	1,86	2,06—2,11
$NaNO_3$	298—330	1,455	1,5874 1,3361 Mittel 1,4617	1,89	2,20—2.27 (1,90 Tage)
$LiNO_3$	264—267	1,498	—	—	2,33—2,44
$AgNO_3$	212—224	1,691	—	—	4,24—4,36
$TlNO_3$ [1])	205	1,746	—	—	5,55—5.8
$KClO_3$	359—372	1,397	—	1,97	2,32—2,35
$NaClO_3$	302	1,439	1,515	2,08	2,29
S	113	1,962	1,9579 2,0377 2,2453 Mittel 2,080	1,811	2,07
Paraffin	54	1,499	1,53 1,48 [2])	0,776 [3])	0,78
Kolophonium	—	1,53	1,545	—	—

Die Bestimmung der Dichte der flüssigen Substanzen (Spalte 5), wurde in gewöhnlichen Pyknometerfläschchen vorgenommen, ohne den eingeschliffenen Stöpsel mit Capillare zu verwerthen. Auf einem Sandbad wurden die Flaschen, deren Gewicht mit und ohne Wasserfüllung vorher ermittelt war, in der Nähe des Schmelzpunktes mit dem betreffenden Salz gefüllt und nach dem Erstarren und Erkalten gewogen. Die Ausdesnung des Glasgefässes wurde in Rechnung gezogen.

geschmolzen	Spec. Gewicht		Mittel	Quincke [4])	Poincarré [5])
KNO_3	1,851	1,870	1,86	1,70	1,84
$NaNO_3$	1,878	1,90	1,88	1,88	1,84
$NaClO_3$	2.09	2,07	2,08	—	—
$KClO_3$	1,97	—	2,97	—	—

1) Das $TlNO_3$ verdanke ich der Güte meines Collegen Friedheim; das mir ebenfalls in reinem Zustand zur Verfügung gestellte Tl_2CO_3 zersetzte sich beim Schmelzen.

2) Schiller, Pogg. Ann. **152.** p. 560. 1874.

3) Quincke, Pogg. Ann. **138.** p. 153. 1869.

4) Quincke, Pogg. Ann. **138.** p. 151. 1869.

5) Poincarré, C. R. **108.** p. 138. 1889.

Fast sämmtliche Salze zeigten im Augenblick des Erstarrens eine plötzliche Volumveränderung, so dass, namentlich beim KNO_3, erhebliche Massen aus dem Halse des Gefässes herausquollen. Die Ermittelung der Dichte der festen Stücke ergab, ebenfalls an verschiedenen Proben vorgenommen für

	Specifisches Gewicht			Mittel
KNO_3	1,74	1,78	1,85	1,81
$NaNO_3$	1,85	1,90	1,87	1,87
$KNO_3 + NaNO_3$	1,96	—	—	1,96
$NaClO_3$	2,11	—	—	2,11
$KClO_3$	2,10	2,06	—	2,08

Der Kalisalpeter nimmt auch hier eine besondere Stellung ein. Das specifische Gewicht der festen Stücke ist geringer als das der geschmolzenen Masse. Die beiden ersten Werthe lieferten zwei Stücke aus einem Pyknometerfläschchen, bei dem die Erstarrung plötzlich unter Ausquellen eines grossen Theils der Masse (8,8 Proc.) vor sich ging; die ganze innerhalb des Pyknometers gebliebene Masse erschien beim Zerschlagen homogen. Den Werth 1,85 lieferte der Inhalt eines zweiten Pyknometers, bei dem weniger als 1 Proc. der Masse im Augenblick des Erstarrens austrat, da sich sofort der Hals des Gefässes verstopfte; dagegen wurde dieses Gefäss von seinem Inhalt zersprengt. Die eben besprochenen Zahlen dienten nur für die oben p. 101 angestellte Ueberschlagsrechnung. Diejenige für die geschmolzenen Salze möge zur Berechnung des Ausdrucks

$$A = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$$

und zum Vergleich desselben mit dem aus dem krystallisirten Zustand (Dichte d = Mittel der bei Landolt-Börnstein angegebenen Zahlen), sowie aus Lösungen erhaltenen Werthen A dienen. Brechungsexponent und Dichte der betreffenden Salzlösungen sind für KNO_3 von Le Blanc [1]), für $NaNO_3$ von van der Willigen [2]) und Le Blanc [3]), und für $NaClO_3$ von

1) Le Blanc, l. c.
2) Van der Willigen, Arch. d. Musée Teyler. **3.** p. 15. 1870.
3) Le Blanc l. c.

Digitized by Google

Baden-Powell [1]) angegeben, der Salzgehalt auf 100 Gewichtstheile Lösung aus der Tabelle bei Landolt-Börnstein berechnet.

A berechnet	KNO_3	$NaNO_3$	$NaClO_3$
für den Krystall	0,129	0,123	0,132
aus der Lösung	0,130	0,132	0,125
für das geschmolzene Salz	0,131	0,144	0,126

Sehr auffällig ist die Abweichung der Werthe von A bei $NaNO_3$ aus den Lösungen und aus dem geschmolzenen Salz. Auf die aus den Krystallzahlen berechneten Werthe ist kein Gewicht zu legen, da die Voraussetzungen der Theorie auf die Krystalle kaum zutreffen dürften.

Physikal. Inst. der Univ. Berlin.

1) Baden-Powell.

9. *Zur Theorie des Capillarelectrometers; von K. Schreber.*

I. Beziehungen zwischen capillaren und electrischen Erscheinungen sind schon seit langer Zeit [1]) bekannt; die Stetigkeit derselben wurde aber erst von Lippmann [2]) in seiner im Laboratorium von Kirchhoff angefertigten Experimentaluntersuchung festgestellt. Die in der ausführlichen Publication [3]) dieser Arbeit mitgetheilte eine Beobachtungsreihe ist die Grundlage einer grösseren Zahl theoretischer Untersuchungen geworden; namentlich von v. Helmholtz und Lippmann.

v. Helmholtz [4]) hat seine Theorie am 3. November 1881 vor der Berliner Akademie der Wissenschaften entwickelt. Er geht dabei von seiner Theorie der Doppelschichten aus. Es werden die im Quecksilber gelegenen positiven Electricitätstheilchen der Doppelschicht sich gegenseitig abstossen und so der Oberflächenspannung entgegenwirken; also eine Verminderung derselben herbeiführen.

Aus der Annahme, dass die bei der Bildung der Doppelschicht in Wirkung tretenden Kräfte conservativer Art sind, das heisst, dass der Process umkehrbar ist, wie dies Lippmann [5]) in seinem zweiten Gesetz nachgewiesen hat, erhält v. Helmholtz folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial T}{\partial \varphi} + \varepsilon = 0,$$

in welcher T die Oberflächenspannung, φ die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Electrolyten und ε die auf der Flächeneinheit der Electrode befindliche positive Electricitätsmenge bezeichnet.

v. Helmholtz begnügt sich mit der Ableitung dieser Differentialgleichung, aus welcher er folgert, dass für $\varepsilon = 0$

1) Vgl. Graetz, „Ueber die Bewegungserscheinungen an capillaren Quecksilberelectroden". Dissertation. Breslau 1879.

2) Lippmann, Pogg. Ann. **149.** p. 546. 1873.

3) Lippmann, Ann. chim. phys. (5) **5.** p. 494. 1875.

4) v. Helmholtz, Wissensch. Abh. I. p. 925. 1885; vgl. König, Wied. Ann. **16.** p. 1. 1882.

5) Lippmann, l. c.

die Oberflächenspannung ein Maximum hat. Aus der Theorie der Doppelschichten folgt aber, das für $\varepsilon = 0$ auch die Potentialdifferenz Quecksilber Electrolyt gleich 0 sein muss. v. Helmholtz erhält also, dass beim Maximum der Oberflächenspannung der Quecksilberelectrode diese dasselbe Potential haben muss wie der Electrolyt.

An diese Folgerung der v. Helmholtz'schen Theorie knüpfte sich zunächst das ganze Interesse an den electrocapillaren Erscheinungen. Sie wurde zunächst von Arth. König [1]) bestätigt und dann von Ostwald [2]) zur Bestimmung von Potentialdifferenzen angewandt. Die hierzu von ihm gebauten Tropfelectroden genügten aber nicht den von der Theorie gestellten Bedingungen, wohl aber die von Paschen [3]) zuerst angegebenen Strahlelectroden.

Lippmann [4]) ging in seiner Theorie weiter; indem er die Capacität c der Flächeneinheit einführt, erhält er

$$\frac{d^2 T}{d q^2} = -c .$$

Aus seinen Versuchen, von welchen, wie schon oben erwähnt, Lippmann nur einen mittheilt, folgert er, dass die Capacität eine Constante sei und erhält somit

$$T = T_0 (1 + a q + b q^2) .$$

v. Helmholtz und Lippmann hatten die Grenze Quecksilber | Electrolyt als Condensator und deshalb den Stromstoss, welcher die Potentialdifferenz des Capillarelectrometers ändert, als Ladungsstrom angesehen. Hiergegen wendet sich Warburg. [5]) Derselbe hält diesen Stromstoss für einen electrolytischen Leitungsstrom und kommt mit dieser Annahme zu der Formel

$$\frac{\partial T}{\partial q} = \frac{\Gamma}{\alpha} ,$$

in welcher Γ die auf der Flächeneinheit der Grenzfläche verdichtete Menge des Quecksilbersalzes ist, welches er auf Grund seiner Beobachtungen an Luftelectroden [6]) in jedem Electrolyt,

1) Arth. König, Wied. Ann. **16.** p. 1. 1882.
2) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 583. 1887.
3) Paschen, Wied. Ann. **41.** p. 42. 1890.
4) Lippmann, l. c.
5) Warburg, Wied. Ann. **41.** p. 1. 1890.
6) Warburg, Wied. Ann. **38.** p. 321. 1889.

welcher mit Quecksilberelectroden in Berührung ist, annimmt, und α das electrochemische Aequivalent dieses Salzes; T und φ haben dieselbe Bedeutung wie oben.

Die formale Aehnlichkeit der Warburg'schen Gleichung mit der von v. Helmholtz gegebenen fällt sofort in die Augen; auf den sehr bedeutenden Unterschied beider hat aber schon Plank [1]) hingewiesen: Da zur Erklärung der Potentialdifferenz $Hg \mid H_2SO_4$ eine Doppelschicht nothwendig ist, Warburg aber die von jenem Potentialsprung abhängige Oberflächenspannung nur durch das auf der Grenzfläche verdichtete neutrale Quecksilbersalz erklärt, so muss er annehmen, dass in diesem die positive Electricität der Kationen und die negative der Anionen sich nicht vollständig neutralisiren, sondern ein Ueberschuss der negativen Electricität vorhanden ist.

Planck gibt in seiner eben erwähnten Arbeit eine Ableitung der v. Helmholtz'schen Gleichung aus dem Princip von der Vermehrung der Entropie, ohne über die Mechanik des Vorganges an der Grenzfläche irgend welche Voraussetzungen zu machen.

Unmittelbar hinschreiben kann man diese Gleichung, wenn man dem von Clausius aufgestellten Satze: „Die Energie der Welt ist constant", die folgende Form gibt [2]): Wenn ein Gebilde, welches verschiedene Arten von Energie enthält, im Gleichgewicht sein soll, so muss bei einer mit den Bedingungen des Gebildes verträglichen Aenderung die Summe der gewonnenen und verlorenen Energien gleich Null sein. Da sich im vorliegenden Falle nur die Oberflächenenergie und die electrische Energie ändert, so ist, wenn E die gesammte auf der Fläche s befindliche Electricitätsmenge ist:

$$(1) \qquad s\,dT - E.d\varphi = 0 \quad \text{also} \quad \frac{dT}{d\varphi} = -\frac{E}{s} = -\varepsilon.$$

Bei dieser Ableitung ist ebenfalls keine Voraussetzung über die Art der Aufspeicherung der electrischen Energie gemacht.

v. Helmholtz, Warburg und Planck gelangen alle drei zu einer Differentialgleichung für T, welche sich nicht integriren lässt, da bei der Ableitung derselben über eine Beziehung zwischen φ einerseits und ε bez. Γ andererseits nichts gesagt ist; der einzige, der diese Gleichung integrirt, ist Lippmann.

1) Planck, Wied. Ann. **44.** p. 385. 1891.

2) Ostwald, Allg. Chemie **2.** p. 25. 1893.

Digitized by Google

II. Ehe ich zu meinen eigenen Versuchen übergehe, will ich dieses Integral an den wenigen vorhandenen Beobachtungsreihen prüfen; ich nehme zuerst die von Lippmann[1]) selbst gegebene Reihe.

In der folgenden Tabelle I bedeutet $p-p_0$ die Aenderung des Druckes in Millimetern Quecksilber, welche nöthig ist, um bei der gegebenen electromotorischen Kraft V, in Daniells angegeben, den kleinen Meniscus eines Capillarelectrometers mit dem Anfangsdruck $p_0 = 750$ mm auf seine Anfangslage zurückzuführen. Die unter „berechnet" stehenden Werthe entsprechen der nach der Methode der kleinsten Quadrate als der sich am besten anschmiegenden Parabel gefundenen Gleichung

$$\frac{T-T_0}{T_0} = \frac{p-p_0}{p_0} = 1{,}202\,\varphi - 0{,}790\,\varphi^2.$$

Δ ist die Differenz Beobachtung minus Rechnung.

Unter „ε" stehen die Differenzenquotienten aufeinander folgender Beobachtungen, welche, unter der Annahme, dass man sie gleich dem Differentialquotienten setzen darf, nach v. Helmholtz die electrische Ladung der Flächeneinheit darstellen sollen.

Tabelle I.

V	$p-p_0$ beob.	$p-p_0$ ber.	Δ	ε	V	$p-p_0$ beob.	$p-p_0$ ber.	Δ	ε
0,016	15	14,3	+ 0,7	94	0,364	235	249,5	− 14,5	49
0,024	21,5	21,3	+ 0,2	81	0,450	270,5	285,5	− 15,0	45
0,040	40	35,1	+ 4,9	16	0,500	288	302,6	− 14,6	35
0,109	89	91,1	− 2,1	71	0,588	314	325,1	− 11,1	29
0,140	111	114,5	− 3,5	71	0,833	356	339,8	+ 16,2	12
0,170	131	136,1	− 5,1	67	0,900	358,5	331,4	+ 27,1	4
0,197	148	154,5	− 6,5	64	0,909	358,5	330,0	+ 29,5	0
0,269	188,5	200,6	− 12,1	56					

Die Formel ergiebt das Maximum der Oberflächenspannung für $V = 0{,}75$ D.; es stimmt dies ebensowenig mit der Beobachtung überein, wie die in der Tabelle angegebenen berechneten Werthe. Man erkennt sofort, dass die Parabel zuerst nicht steil genug ansteigt und nachher die Krümmung nicht schnell genug vollführt. Die unter ε stehenden Werthe nehmen mit Ausnahme einer einzigen Beobachtung regelmässig ab, um beim Maximum zu Null zu werden; nur der $V = 0{,}04$ entsprechende Werth liegt ausserhalb der Reihe.

1) Lippmann, Ann. chim. phys. (5) **5**. p. 494. 1875.

Digitized by Google

Die von Quincke[1]) gegebenen Reihen enthalten unterhalb des Maximums zu wenig Werthe, um zu einer Entscheidung über die Curve dienen zu können.

Anders dagegen die von König[2]) gegebenen Reihen. Um jedoch die in diesen enthaltenen Zahlen mit den von anderen Beobachtern gegebenen vergleichen zu können, muss man genau auf die Methode achten, durch welche König seine electromotorischen Kräfte erhält.

König bringt auf Vorschlag von v. Helmholtz, um Electroden zu erzielen, deren Polarisationszustand nicht mehr geändert werden kann, seinen Quecksilbermeniscus zwischen zwei Platinplatten, welche dem Maximum der Polarisation durch Wasserstoff bez. Sauerstoff nahe sind und gibt dann die Potentialdifferenz seiner Quecksilberplatte gegen die eine Platinplatte an. Ist diese Null, so wird der Quecksilbermeniscus gegen den benutzten Electrolyten dieselbe Potentialdifferenz haben, wie die mit ihm verbundene Platinplatte. Nun ist die Potentialdifferenz zwischen beiden Platten 1,83 Dan. (König macht bei der Berechnung dieser Zahl einen Fehler und erhält 1,86 Dan.), und da bei Strömen mittlerer Dichte die Potentialdifferenz der mit Wasserstoff beladenen Platinplatte gleich der Potentialdifferenz der mit Sauerstoff beladenen ist[3]), so hat die mit dem Quecksilbermeniscus verbundene Platinplatte gegen den Electrolyten eine Potentialdifferenz von $(1{,}83 / 2) = 0{,}915$ Dan. Ich nehme die aus mehreren Versuchsreihen gewonnene Tabelle, welche die Versuche mit Schwefelsäure enthält.

Tabelle II.

V	V corrig.	T	ε	V	V corrig.	T	ε
0,00	0,915	443,2		0,52	0,415	406,1	
0,09	0,835	449,0	− 72,5	0,60	0,335	387,5	+ 232,5
0,17	0,745	443,2	+ 64,4	0,69	0,255	351,2	+ 453,8
0,26	0,665	439,6	+ 45,0	0,77	0,165	318,5	+ 363,3
0,34	0,585	432,9	+ 83,8	0,86	0,085	299,2	+ 241,3
0,43	0,495	427,5	+ 48,9				
			+ 287.5				

$(\Delta T / \Delta \varphi) = \varepsilon$ hat, wie die Tabelle zeigt, durchaus keinen regelmässigen Verlauf; es ist also sehr schwierig, mit der von

1) Quincke, Pogg. Ann. **153.** p. 161. 1874.

2) König, Wied. Ann. **16.** p. 1. 1882.

3) Wiedemann, Lehre von der Electr. II. p. 691 ff. 1883.

Digitized by Google

König benutzten Methode gute Resultate zu erzielen, wenngleich sie die Aenderung der Oberflächenspannung bis zu einem Maximum, worauf es v. Helmholtz wesentlich ankam, deutlich zeigt. Durch die Correction der electromotorischen Kräfte kommt das Maximum zu einem Werthe, 0,835 Dan., welcher den von anderen Beobachtern gefundenen nahe liegt.

Die eine von Pratt[1]) gegebene Beobachtungsreihe zeigt dieselbe Erscheinung wie die von König, dass die Werthe von $\varepsilon = (\triangle T / \triangle \varphi)$ unregelmässig verlaufen; jedenfalls ein Zeichen, dass die Methode nur bei sehr sorgfältiger Beobachtung gute Resultate liefert.

Paschen[2]) giebt mehrere Reihen; seine Zahlen unterscheiden sich, was ihre Benutzung zu einer Rechnung anbelangt, dadurch von den übrigen, dass Paschen den Ausschlag von der Nulllage bis zum Maximum gleich 100 setzt und alle anderen Ausschläge darauf reducirt. Er gibt für die auch von Lippmann benutzte Schwefelsäure (26 Proc.) zwei Reihen, deren eine mit einem Electrometer der Lippmannschen Form, deren andere mit einem Rohr von 3 mm Durchmesser und demgemäss sehr kleinen Anfangsdruck gewonnen worden ist. Beide weichen wenig von einander ab. Ich nehme die mit dem 3 mm Rohr erhaltene.

Tabelle III.

V	$c(T-T_0)$ beob.	ber.	Δ	ε	V	$c(T-T_0)$ beob.	ber.	Δ	ε
0,005	1,2	—	—	240	0,4	71,65	73,71	− 2,06	127,3
0,01	2,3	—	—	220	0,5	81,37	83,69	− 2,32	97,2
0,05	12,38	12,17	+ 0,21	251,6	0,6	90,00	90,28	− 0,28	86,3
0,1	24,13	23,50	+ 0,63	235,0	0,7	94,76	93,50	+ 1,26	47,6
0,2	43,49	43,62	− 0,13	193,6	0,8	98,90	93,53	+ 5,37	41,4
0,3	58,92	60,35	− 1,43	154,3	0,87	100,00			

Wie man sieht nimmt ε regelmässig ab, bis auf die beiden ersten Werthe, welchen Paschen wohl selbst keine grosse Genauigkeit zuschreibt, da er ihnen eine Decimale weniger gibt, als den übrigen.

Die Parabel $c(T - T_0) = 251{,}889\,\varphi - 169{,}03\,\varphi^2$ stellt diese Versuche ebenso schlecht dar, wie die Versuchsreihe

1) Pratt, Amer. Jour. (Sill J.) (3) **35.** p. 143. 1888.
2) Paschen, Wied. Ann. **39.** p. 43. 1890.

Lippmann's sich einer Parabel anpasste. Die Abweichungen haben in beiden Fällen denselben Sinn.

Meyer [1]), welcher auf Veranlassung Warburg's dessen Theorie prüfte, hat sich ebenfalls wie Paschen hauptsächlich auf Beobachtungen jenseits des Maximums beschränkt und gibt unterhalb desselben nur eine Reihe, welche dasselbe Verhalten, wie die von Paschen zeigt.

III. Ich stellte mir nun die Aufgabe, einmal den Verlauf der Curve, welche Oberflächenspannung mit Potentialdifferenz verbindet, festzustellen. Zu diesem Zwecke bestimmte ich für möglichst viele verschiedene electromotorische Kräfte bis zum Maximum die Oberflächenspannung. Andererseits wollte ich die v. Helmholtz'sche Gleichung $(\partial T/\partial \varphi) + \varepsilon = 0$ prüfen und bestimmte deshalb direct die Electricitätsmengen, welche zur Ladung eines Quecksilbermeniscus bei gegebener Potentialdifferenz nöthig sind.

Um die erste Aufgabe zu lösen, musste ich ein Capillarelectrometer von passender Form ausprobiren. Zunächst versuchte ich es mit der von Lippmann angegebenen Form mit Manometer und Kautschukballon. Es stellte sich jedoch bald heraus, dass es schwer hielt, namentlich für höhere Drucke, die Verbindungen luftdicht genug herzustellen. Ich vermehrte deshalb den Druck direct durch Nachfüllen von Quecksilber. Der Apparat bestand aus einem weiten Rohr mit eingeschmolzenem Platindraht; an dasselbe war ein dickwandiges Capillarrohr angeschmolzen, welches vor der Flamme zu einer feinen Spitze ausgezogen wurde. Dieses „Capillarrohr" konnte an ein auf einem Stativ befestigtes Brett angeklemmt werden. Neben demselben war ein vertical bewegliches, Quecksilber enthaltendes Gefäss auf dem Brett angebracht, welches durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes feines Rohr mit dem im Capillarrohr enthaltenen Quecksilber kommunicirte. Wurde das Gefäss gehoben, so lief das Quecksilber in den weiteren Theil des Capillarrohres herüber und der Druck auf den Meniscus in der capillaren Spitze stieg; wurde das Gefäss gesenkt, so lief das Quecksilber wieder zurück und der Druck fiel. Sämmtliche Theile waren aus Glas zusammengeschmolzen,

1) Meyer, Wied. Ann. **45**. p. 508. 1892.

Digitized by Google

so dass die sehr nöthige Sauberkeit und Reinheit leicht herzustellen war. Das Mikroskop, mit welchem die capillare Spitze beobachtet wurde, war unbeweglich an dem Stativ befestigt. Mittels eines Kathetometers wurde die verticale Entfernung des Quecksilbermeniscus in der capillaren Spitze von der Oberfläche des Quecksilbers im Nachfüllgefäss abgelesen.

Die einzuschaltenden electromotorischen Kräfte erhielt ich, indem ich 2, in späteren Versuchen 3 Daniells über zwei Widerstandskästen schloss und 2000 mal so viel Einheiten ausstöpselte, als die electromotorische Kraft derselben in Volt betrug. Von den Endpunkten des einen Kastens verzweigte ich die Leitung zum Capillarelectrometer; durch Einschalten von n Einheiten in diesen Kasten erhielt ich eine electromotorische Kraft von $n/2000$ Volt.

Ich habe auf diese Weise eine grössere Anzahl von Beobachtungen angestellt, von denen ich einige in der folgenden Tabelle ausführlich angebe. In derselben stehen unter V die eingeschalteten electromotorischen Kräfte, und am Kopfe jeder Reihe der der natürlichen Oberflächenspannung Quecksilber Schwefelsäure entsprechende Anfangsdruck p_0 in Millimeter Quecksilber. Die Zahlen selbst geben $p/p_0 = T/T_0$. Die benutzte Schwefelsäure hatte des spec. Gew. 1,016 entsprechend $2^1/_2$ Proc.

Tabelle IV.

V	444,3	502,0	524,2	595,3	640,0	648,9	703,7	734,2	743,1	Mittel
0,05	1,0543	1,0526	1,0538	1,0539	1,0533	1,0539	1,0537	1,0505	1,0502	1,0529
0,10	1,1013	1,0990	1,1027	1,1026	1,0978	1,0985	1,1016	1,0974	1,0954	1,0994
0,15	1,1380	1,1368	1,1387	1,1448	1,1367	1,1381	1,1442	1,1374	1,1358	1,1389
0,20	1,1819	1,1727	1,1755	1,1838	1,1734	1,1769	1,1771	1,1784	1,1723	1,1769
0,30	1,2476	1,2367	1,2367	1,2529	1,2375	1,2446	1,2355	1,2382	1,2327	1,2402
0,40	1,2982	1,2865	1,2894	1,3096	1,2875	1,2960	1,2869	1,2872	1,2820	1,2915
0,50	1,3416	1,3287	1,3283	1,3581	1,3325	1,3323	1,3278	1,3273	1,3183	1,3328
0,60	1,3772	1,3626	1,3653	1,3855	1,3638	1,3622	1,3602	1,3603	1,3548	1,3658
0,70	1,3989	1,3873	1,3924	1,4064	1,3861	1,3886	1,3807	1,3792	1,3809	1,3889
0,80	1,4108	1,3998	1,4079	1,4203	1,4044	1,3958	1,3935	1,3905	1,3911	1,4012
0,90	1,4148	1,4032	1,4137	1,4238	1,4058	1,4005	1,3993	1,3995	1,3961	1,4063

Von den für Schwefelsäure von 5 Proc. und 10 Proc. Gehalt gefundenen Reihen gebe ich sofort das Mittel.

Digitized by Google

Tabelle V.

V	$2^1/_2$%	5%	10%	Gesammtmittel beob.	Gesammtmittel ber.	Δ	ε
0,05	1,0529	1,0550	1,0507	1,0529	1,0503	+ 26	1,058
0,10	1,0994	1,1034	1,0956	1,0995	1,0972	+ 23	0,932
0,15	1,1389	1,1457	1,1359	1,1402	1,1407	− 5	0,814
0,20	1,1769	1,1835	1,1728	1,1777	1,1808	− 31	0,750
0,30	1,2402	1,2486	1,2353	1,2414	1,2507	− 93	0,637
0,40	1,2915	1,2996	1,2882	1,2931	1,3070	− 139	0,517
0,50	1,3328	1,3434	1,3309	1,3357	1,3497	− 140	0,426
0,60	1,3658	1,3754	1,3655	1,3689	1,3788	− 99	0,332
0,70	1,3889	1,4065	1,3922	1,3959	1,3943	+ 16	0,270
0,80	1,4012	1,4201	1,4059	1,4091	1,3962	+ 129	0,132
0,90	1,4063	1,4274	1,4164	1,4167	1,3844	+ 323	0,076

Da die für verschiedene Concentrationen der Schwefelsäure erhaltenen Reihen nicht mehr von einander abweichen, als die Reihen, aus welchen sie das Mittel sind, untereinander, so glaubte ich annehmen zu dürfen, dass der Einfluss der Concentration zu gering ist und habe für Schwefelsäure das Gesammtmittel gebildet. Die unter „ber“ stehenden Zahlen entsprechen der nach der Methode der kleinsten Quadrate gewonnenen Parabel:

$$T = T_0(1 + 1{,}0400\,\varphi - 0{,}681\,\varphi^2).$$

Das dieser Formel entsprechende Maximum ergiebt sich für eine electromotorische Kraft von 0,763 Volt., während das beobachtete in der Nähe von 0,95 Volt. lag. Die unter „Δ“ stehenden Abweichungen haben wieder genau denselben Verlauf, wie bei den beiden Reihen von Lippmann und Paschen. Die Werthe von „ε“ zeigen einen sehr regelmässigen Verlauf.

Wie sich schon anderweitig die Annahme, dass die Capacität eines Voltameters constant sei, nur als erste Annäherung erwiesen, so zeigt auch hier die gesetzmässige Abweichung von der Parabel und die grosse Verschiedenheit des berechneten und beobachteten Werthes der electromotorischen Kraft für das Maximum der Oberflächenspannung, dass die Annahme Lippmann's von der Constanz der Capacität nicht richtig ist. Damit fällt selbstverständlich auch die Berechnung der Dicke der Doppelschicht, aus welcher Lippmann [1]) auf moleculare Dimensionen schliessen wollte.

1) Lippmann, C. R. **95.** p. 186. 1882.

IV. Da man über die Anordnung der Electricität auf den Molecülen der Leiter erster Klasse noch keine hinreichend begründeten Vorstellungen hat, so kann man, wie schon oben bemerkt, mit der von v. Helmholtz aufgestellten Gleichung, welche die Flächendichte der Electricität auf der Oberfläche des Quecksilbers enthält, nicht weiter rechnen. Dagegen sind die Anschauungen über die Bewegung der Electricität in Leitern zweiter Klasse durch das Faraday'sche Gesetz und die Theorien der molecularen Leitfähigkeit und der electrolytischen Dissociation hinreichend präcisirt. Ich habe deshalb auf Grund dieser Theorien eine Rechnung anzustellen versucht, welche nicht nur eine Differentialgleichung gibt, sondern diese auch zu integriren gestattet.

Da sich Quecksilber nicht in kalter, wohl aber in heisser Schwefelsäure auflöst, so wird bei der kalten die doch immerhin noch vorhandene chemische Affinität nur soweit zur Geltung kommen, dass sich an der Grenze Quecksilber Schwefelsäure die Anionen der letzteren in grösserer Zahl anhäufen. Dadurch steigt der osmotische Partialdruck derselben. Der gesammte osmotische Druck wird sich auszugleichen streben und deshalb müssen Kationen fortwandern. Man erhält somit eine Grenzschicht des Electrolyten gegen das Quecksilber, in welcher die Anionen in grösserer, die Kationen in geringerer Anzahl vorkommen als im Innern des Electrolyten. In unmittelbarer Nähe des Quecksilbers ist diese Abweichung vom Normalzustande am grössten, sie nähert sich mit wachsender Entfernung asymptotisch der Null. Den Werth der Entfernung, für welchen diese praktisch erreicht ist, nennen wir den Radius φ der Wirkungssphäre des Quecksilbers.

Ueber das Gesetz, durch welches diese Abhängigkeit von der Entfernung geregelt wird, hat Giese[1]) eine Reihe von Vermuthungen ausgesprochen, ohne jedoch für die eine oder die andere besondere experimentelle Begründungen anzugeben.

Nach dem Faraday'schen Gesetz führen die Anionen eine gewisse Menge negativer Electricität in die Grenzschicht ein, und die Kationen nehmen eine ihrer Zahl entsprechende Menge positiver Electricität mit sich heraus. Die Grenzschicht

1) Giese, Wied. Ann. **37**. p. 576. 1889.

Digitized by Google

enthält also negative Electricität im Ueberschuss, welche auf dem Quecksilber positive inducirt. Man erhält somit eine Doppelschicht durch Aenderung des Electrolyten in der Umgebung der Electrode, welche selbst ungeändert bleibt.[1]) Die dieser von selbst entstehenden Doppelschicht entsprechende Potentialdifferenz, nenne ich die natürliche Potentialdifferenz φ_n des Quecksilbers in Schwefelsäure. Wird das Quecksilber und die Schwefelsäure in einen Stromkreis mit der electromotorischen Kraft V eingeschaltet, so wird dadurch die Electricitätsmenge in der Doppelschicht und damit die Potentialdifferenz derselben geändert. Diese Potentialdifferenz φ steht mit der electromotorischen Kraft V in der Beziehung, dass stets:

$$\varphi + V = \varphi_n, \quad \text{oder} \quad \varphi = \varphi_n - V.$$ [2])

---

1) Vgl. Warburg, Wied. Ann. **38.** p. 328. 1889.

2) Bei der beschriebenen Art der Bildung der der natürlichen Potentialdifferenz entsprechenden Doppelschicht erhält man im Quecksilber freie negative und im Electrolyten freie positive Electricität; es müssen also im Innern desselben Kationen im Ueberschuss vorhanden sein, während Clausius (Pogg. Ann. 101. p. 345. 1857) verlangt, dass in jedem messbaren Raume innerhalb des Electrolyten, die Zahl der positiven Theilmolecüle gleich der der negativen sei. Dass diese Forderung nicht immer erfüllt zu sein braucht, haben Ostwald und Nernst (Ostwald, Allg. Chemie. 2. p. 783. 1893) nachgewiesen. Man kann aber die Existenz freier positiver Electricität in der Flüssigkeit und freier negativer im Metall vermeiden, wenn man sich den Anschauungen von Giese (Wied. Ann. 37. p. 576. 1889) anschliesst: Die negativ geladenen Quecksilberionen würden sich im Electrolyten auflösen, indem jedes Ion seine negative Ladung zunächst mit 1 bez. 2 positiv geladenen Wasserstoff Ionen des Electrolyten austauschen und mit dem Anion einer Schwefelsäuremolecüle schwefelsaures Quecksilber bilden würde; $HgSO_4$ oder Hg_2SO_4, während sich die dadurch überschüssig gewordenen Kationen dieser Schwefelsäuremolecüle mit den durch Austausch ihrer Ladungen gegen Quecksilber negativ gewordenen H-Ionen zu neutralen Wasserstoff (H_+H_-) vereinigen würden. Ist der Electrolyt lufthaltig, so wird diese Umsetzung leichter vor sich gehen, weil sich die durch das Quecksilber negativ gewordenen H-Ionen unter Austausch mit dem positiven Ion der Sauerstoffmolecüle, die positiven H_+ der Schwefelsäure direct mit dem negativen O_- zu Wasser ($H_+H_+O_-$) vereinigen werden. Auf diese Weise erklärt sich leicht der Gehalt des Electrolyten an Metall der Electrode, den Oberbeck und Edler (Mitth. des nat. V. für Neuvorpommern u. Rügen. 22. p. 79. 1890) annehmen, um die Thatsache zu erklären, dass die electromotorische Kraft nur dann durch das Metall des Electrolyten beeinflusst wird, wenn dieses mit dem der Electrode über-

Digitized by Google

Für eine beliebige Potentialdifferenz φ seien auf der Flächeneinheit der Grenzfläche des Quecksilbers gegen die Schwefelsäure in jener Schicht von der Dicke φ a Grammanionen und k Grammkationen. Den Werth von φ fangen wir an zu zählen von dem Zustande, für welchen Anionen und Kationen dieselbe Concentration haben, wie im Inneru des Electrolyten.[1]) Für den Anfangspunkt der Potentialdifferenz ist also die äussere electromotorische Kraft V entgegengesetzt gleich der natürlichen Potentialdifferenz φ_n zu nehmen. Bezeichnen wir für diesen Punkt, in welchem gleichzeitig die Concentration von Anionen und Kationen innerhalb der Grenzschicht constant ist, die Zahlen derselben mit a_0 bez. k_0, so ist a_0/ϱ und k_0/ϱ die Concentration der Anionen und Kationen im Inneren des Electrolyten. Es seien ferner n_a und n_k die Werthigkeiten der Anionen bez. Kationen und ε die Constante des Faraday'schen Gesetzes für ein Grammion, dann ist für die Potentialdifferenz φ auf der Flächeneinheit der Grenze $n_a \,.\, \varepsilon \,.\, (a - a_0)$ negativer Electricität mehr und $n_k \,.\, \varepsilon \,.\, (k - k_0)$ positiver weniger in der Grenzschicht vorhanden als für $\varphi = 0$. Im Ganzen ist also der Ueberschuss der negativen Electricität über die positive auf der Flächeneinheit in der Grenzschicht:

$$n_a \varepsilon \,.\, (a - a_0) - n_k \varepsilon \,.\, (k - k_0) \,.$$

Die Werthe a und k sowohl, wie a_0 und k_0 sind nun von einander in der Weise abhängig, dass:

$$\frac{n_a \,.\, a_0}{n_k \,.\, k_0} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{da}{dk} = -\frac{u}{v},$$

wenn u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation sind. Aus der letzten dieser beiden Gleichungen ergiebt sich:

$$(k - k_0) = -\frac{v}{u}(a - a_0) \,.$$

einstimmt. Ebenso erklärt sich auch leicht der Einfluss des Luftgehaltes auf die electromotorische Kraft der Luftelectroden Warburg's (Wied. Ann. 38. p. 321. 1889). Endlich wird durch diese Anschauungen die irrthümliche Auffassung Brown's (Phil. Mag. (5) 27. p. 384. 1889) verhindert, dass durch die freiwillige Auflösung des Quecksilbers in Schwefelsäure das erstere negativ gegen die letztere werde, während die Beobachtung doch gerade das Gegentheil zeigt.

1) Planck, Wied. Ann. p. 385. 1891.

Digitized by Google

Der Ueberschuss der negativen Electricität in der Grenzschicht ist also

$$\varepsilon \,.\, (a - a_0) \left(n_a + n_k \,.\, \frac{v}{u} \right).$$

Lässt man φ um $d\varphi$ wachsen bei constant gehaltener Grenzfläche, so beträgt die ganze electrische Arbeit für die Fläche s

$$d\, L_{s = \text{const.}} = s \,.\, \varepsilon \,.\, (a - a_0) \left(n_a + n_k \frac{v}{u} \right) d\varphi \,.$$

Wächst dagegen die Oberfläche s um ds bei constant gehaltener Potentialdifferenz, so setzt sich die dazu nöthige Arbeit aus zwei Theilen zusammen. Einmal muss die Fläche der Oberflächenspannung T entgegen vergrössert werden. Dieser Theil der Arbeit beträgt:

$$d\, L'_{\varphi = \text{const.}} = T d s \,.$$

Die Concentration der Anionen und Kationen an diesem neu entstandenem Oberflächentheil ist dieselbe wie im Innern des Electrolyten, wie aus der Entladung des Quecksilbers durch Tropfelectroden hervorgeht. Damit er auf denselben Polarisationszustand kommt wie die übrigen Theile, müssen Anionen heran- und Kationen weggeschafft werden; die hierzu nöthige Arbeit ist:

$$d\, L''_{\varphi = \text{const.}} = \varepsilon\, (a - a_0) \left(n_a + n_k \frac{v}{u} \right) \varphi \,.\, d s$$

Die Gesammtarbeit für eine beliebige Aenderung von Oberfläche und Potentialdifferenz an der Grenze Quecksilber | Schwefelsäure ist also:

$$d\, L = T d s + \varepsilon\, (a - a_0) \left(n_a + n_k \frac{v}{u} \right) \varphi \,.\, d s$$

$$+ \varepsilon (a - a_0) \left(n_a + n_k \frac{v}{u} \right) s \,.\, d\varphi \,.$$

Nehmen wir mit v. Helmholtz an, der Process sei umkehrbar, dann ist $d\, L$ ein vollständiges Differential, und wir erhalten

$$(2) \qquad \frac{\partial T}{\partial \varphi} + \varepsilon \left(n_a + n_k \frac{v}{u} \right) \varphi \,.\, \frac{\partial a}{\partial \varphi} = 0$$

Um den Werth von $\partial a / \partial \varphi$ zu erhalten, ist zu beachten, dass beim Einführen von Anionen in die Grenzschicht und Fortschaffen von Kationen aus derselben osmotische Arbeit

Digitized by Google

geleitet werden muss. Bei constant gehaltener Fläche, wo die einzigen sich ändernden Energieen die osmotische und die electrische sind, müssen die Aenderungen beider sich gegenseitig compersiren. Ich bezeichne mit p_a denjenigen osmotischen Druck der Anionen, welcher der Zahl derselben auf der Flächeneinheit der Grenzschicht, also der Concentration a/ϱ entspricht, und mit p_k ebenso den osmotischen Druck der Kationen.

Wie oben erwähnt, ist a von der Entfernung vom Quecksilber innerhalb der Grenzschicht abhängig, also wird auch p_a nicht constant sein; da aber im Laufe der Rechnung p_a wieder durch a eliminirt wird, so entsteht kein Fehler, wenn wir für p_a einen mittleren, innerhalb der Grenzschicht constanten osmotischen Druck einführen. Dasselbe gilt natürlich auch für p_k.

Bezeichne ich mit v_a und v_k die Volumina, welche die a Anionen und k Kationen in der Grenzschicht einnehmen, so ist die osmotische Arbeit:

$$d L_{s=\text{const.}} = v_a \, d p_a - v_k \, d p_k .$$

Nach den Gasgesetzen, deren Giltigkeit für hinreichend verdünnte Lösungen von van t'Hoff nachgewiesen ist, ist

$$v_a \cdot p_a = \frac{a}{\varrho} R \vartheta \quad \text{und} \quad v_k \cdot p_k = \frac{k}{\varrho} R \vartheta$$

wo R die Gasconstante und ϑ die absolute Temperatur ist. Also

$$d L_{s=\text{const.}} = \frac{R \vartheta}{\varrho} \left(a \cdot \frac{d p_a}{p_a} - k \frac{d p_k}{p_k} \right).$$

Machen wir nun die jedenfalls berechtigte Annahme, dass der Radius ϱ der Wirkungssphäre des Quecksilbers unabhängig sei von der Zahl der in seinem Bereich befindlichen Anionen und Kationen, so ist das Volumen über der Flächeneinheit constant und damit der osmotische Druck der vorhandenen Concentrationen proportional. Das heisst:

$$\frac{a}{a_0} = \frac{p_a}{p_{a_0}} \quad \text{und} \quad \frac{d a}{a_0} = \frac{d p_a}{p_{a_0}}$$

Ebenso für die Kationen:

Dieses ergiebt

$$d\,L_{\vartheta = \text{const.}} = \frac{R\,\vartheta}{\varrho}(d\,a - d\,k) = \frac{R\,\vartheta}{\varrho}\left(1 + \frac{v}{u}\right) d\,a$$

Nun hatte sich oben als electrische Arbeit für die Flächeneinheit ergeben

$$d\,L_{\vartheta = \text{const.}} = \varepsilon\,.\,(a - a_0)\left(n^a + n_k \frac{v}{u}\right) d\,\varphi\,.$$

Damit erhalten wir:

$$\frac{\varepsilon\,.\left(n_a + n_k \frac{v}{u}\right)}{1 + \frac{v}{u}} \cdot \frac{\varrho}{R\,\vartheta} \cdot d\varphi = \frac{d\,a}{a - a_0} = B\,d\,\varphi\,,$$

wenn wir zur Abkürzung setzen:

$$B = \frac{\varepsilon\left(n_a + n_k \frac{v}{n}\right)}{1 + \frac{v}{n}} \cdot \frac{\varrho}{R\,\vartheta}.$$

Durch Integration erhält man

$$(a - a_0) = e^{B\varphi}$$

$$\frac{d\,a}{d\,\varphi} = B\,e^{B\varphi}.$$

Setzen wir dieses in (2) ein, indem wir gleichzeitig zu totalen Differentialquotienten übergehen, so erhalten wir

$$\frac{d\,T}{d\,\varphi} + \varepsilon\left(n_a = n_k \frac{v}{u}\right) B\,.\,\varphi\,e^{B\varphi} = 0\,.$$

Führen wir noch die Abkürzung ein:

$$\varepsilon\left(n_a + n_k \frac{v}{u}\right) B = \frac{\varepsilon^2\left(u_a + n_k \frac{v}{n}\right)^2}{1 + \frac{v}{u}} \cdot \frac{\varrho}{R\,\vartheta} = A\,,$$

so finden wir endlich:

(3) $$\frac{d\,T}{d\,\varphi} + A\,\varphi\,e^{B\varphi} = 0\,.$$

Diese Gleichung ergiebt durch Integration:

$$T_m - T = \frac{A}{B^2}(B\,\varphi\,e^{B\varphi} - e^{B\varphi} + 1)\,,$$

wenn T_m der $\varphi = 0$ entsprechende Werth von T ist. Da für $\varphi = 0$ die Flächendichte der Electricität auf der Grenzfläche

Digitized by Google

gleich Null ist, so ist nach der Gleichung von v. Helmholtz T_m das Maximum der Oberflächenspannung.

V. Ein Vergleich der Gleichungen 1 und 3 ergiebt folgendes: Da φ in beiden Gleichungen in entgegengesetzter Richtung zählt, müssen wir, um aus beiden die Oberflächenspannung eliminiren zu können, in 3 den Differentialquotienten das negative Vorzeichen geben. Andererseits ist ε in 1 die positive Electricitätsmenge auf der Flächeneinheit des Quecksilbers, während bei der Ableitung von 3 die negative Electricität der Anionen in Rechnung gezogen wurde; so muss man auch bei diesem Glied in einer Gleichung das Vorzeichen ändern, wenn man beide identificiren will. Man erhält dann

$$\varepsilon = A\varphi e^{B\varphi}.$$

Ich habe diese Gleichung experimentell untersucht. Der zu diesem Zwecke benutzte Apparat bestand aus einem Becherglase, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt und welches dann mit Schwefelsäure gefüllt war. In die Schwefelsäure tauchte ein U-förmig gebogenes capillares Rohr, dessen ausserhalb des Gefässes aufrecht stehender Schenkel aus einer weiteren Glasröhre bestand. In diese war ein Platindraht eingeschmolzen. Ich füllte die Röhre vollständig mit Quecksilber, schloss sie oben durch einen möglichst dichten Kork und konnte dann mittels eines durch denselben gehenden Glasstabes den Meniscus des Quecksilbers auf jeder beliebigen Stelle des Capillarrohres fixiren. Da das Rohr vollständig mit Quecksilber gefüllt war, so konnte bei Aenderung der Oberflächenspannung durch Aenderung der Potentialdifferenz keine Bewegung des Meniscus stattfinden. In das Quecksilber auf dem Boden des Gefässes tauchte ein bis auf seine Spitze in Glas eingeschmolzener und so gegen die Schwefelsäure isolirter Platindraht. Diesen Apparat schaltete ich gleichzeitig mit einem Wiedemann'schen Spiegelgalvanometer mit Glockenmagnet und aperiodischer Dämpfung an Stelle des Capillarelectrometers in die oben beschriebene Stromverzweigung und beobachtete die Ausschläge beim Einschalten und Ausschalten der gewünschten electromotorischen Kraft. Diese gingen nicht sofort auf Null zurück, sondern es blieb auch hier ein kleiner Reststrom, welcher je nach der Weite der Capillaren und der

Digitized by Google

Concentration der Lösung, also je nach dem Widerstande des Schliessungskreises verschiedene Zeit brauchte, um auf Null zurückzugehen. Ich notirte mir die Ausschläge des Galvanometers von 30 zu 30 Secunden entweder bis der Strom vollständig auf Null zurückgegangen oder wenigstens sehr klein geworden war. Dabei achtete ich namentlich darauf, ob es möglich wäre, den von Le Blanc[1]) an kleinen Platinelectroden constatirten Zersetzungspunkt auch zwischen Quecksilberelectroden aufzufinden. Doch war bei allen meinen Versuchen, namentlich bei denjenigen, bei welchen ich durch Vergrössern der Electroden und Verkürzen der Flüssigkeitssäule zwischen beiden den Widerstand möglichst klein machte, ein solcher Punkt nicht festzustellen.

Aus dem allmählichen Verschwinden des Ladungsstromes ist zu schliessen, dass nicht die gesammte mit der Electricität an die Electrode herangeführte Ionenmenge sich in der Grenzschicht ansammelt, sondern dass von den zuerst herangeführten sofort wieder ein Bruchtheil für die Anderung der Potentialdifferenz verloren geht. Ein Theil wird sich am Quecksilber neutralisiren, ein anderer wird durch Diffusion aus der Grenzschicht sowohl in den Electrolyten als auch in die Electrode hinein verschwinden. Die äussere electromotorische Kraft muss also zur Ersetzung dieser Verluste weitere Electricitätsmengen bewegen. Auch der Entladungsstrom wird nicht direct die angesammelte Electricitätsmenge messen; sondern dieser Strom wird verstärkt einmal dadurch, dass die freiwillig neutralisirten Ionen sich zum Theil wieder freiwillig laden und zweitens werden die aus der Grenzschicht herausdiffundirten Ionen theilweise wieder in die leer gewordene zurückkehren. Zu diesen den Entladungsstrom verstärkenden Ursachen kommt schwächend hinzu, dass es nicht möglich ist, das Voltameter in demselben Moment in sich zu schliessen, in welchem die äussere electromotorische Kraft ausgeschaltet wird; während dieser Zeit wirken die den Ladungsreststrom erhaltenden Ursachen fort und verringern die Ionenmenge in der Grenzschicht. Da aber alle diese Einflüsse derart von der Zeit abhängen, dass sie im ersten Moment fast verschwindend sind,

1) Le Blanc, Ostwald's Zeitschr. 8. p. 99. 1891.

so dürfen wir namentlich für den Ladungsstrom annehmen, dass die ersten Galvanometerausschläge den eingeführten Ionenmengen proportional sind. Man ist zu dieser Annahme um so mehr berechtigt, als die Restströme sehr klein sind, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht. In derselben steht am Kopfe jeder Doppelreihe die eingeschaltete bez. eingeschaltet gewesene electromotorische Kraft und darunter in jeder ersten Reihe der Verlauf des Ladungs-, in jeder zweiten der des Entladungsstromes. Zwischen je zwei Zahlen sind 30 Secunden vergangen, auch zwischen der letzten des Ladungs- und der ersten des Entladungsstromes; das Umlegen der Wippe wurde am Schluss dieser 30 Secunden möglichst schnell bewirkt.

Tabelle VI.

0,08		0,50		0,70		0,90		1,30		1,60	
45	17	92	28	105	32	104	35	165	103	304	198
6,5	4	12	5	10	5	11	6	16	7	23	12
4	3	8	3,5	7	3	8,5	4	7	4,5	15	7,5
3,5	2	6,5	2,5	6	2	7	3	8	3	13	5,5
3	1,5	6	2	5,5	1,5	7	2	7	2	12	4,5
		5,5	1,5	5	1,5	7	2	6	2	12	4
				5	1	6,5	2			12	3

Infolge dieser Betrachtungen und experimentellen Ergebnisse muss die bei der Ableitung meiner Formel angenommene Umkehrbarkeit des Processes ausdrücklich als nur für die in der Grenzschicht angesammelten Ionen geltend hervorgehoben werden, während sie für die durch das Galvanometer gemessenen Electricitätsmengen nicht gilt und nicht zu gelten braucht.

In der folgenden Tabelle gebe ich die Galvanometerausschläge, welche ich für die eingeschalteten electromotorischen Kräfte I' erhielt. Die ersten drei Doppelreihen wurden gewonnen mit einer Capillaren von ungefähr 0,8 mm Durchmesser, die vierte erhielt ich, nachdem ich die Capillare zu einer Spitze ausgezogen hatte, welche an der Stelle, an welcher sich der Meniscus befand, 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser hatte. Selbstverständlich ist hier der Widerstand viel grösser und die angesammelte Ionenmenge kleiner, also der Ausschlag viel kleiner. l ist der Ladungs-, ε der Entladungsstoss.

Digitized by Google

Tabelle VII.

V	l	ε	l	ε	l	ε	l	ε
0,04	23	12	25	13	30	19	2,5	1
0,08	42	15	45	17	58	29	3	2,5
0,12	52	17	55	19	79	34	5,5	3,5
0,16	58	18	62	20	93	27	7	4
0,20	60	19	65	21	78	25	7,5	5
0,25	64	21	68	21	72	24	8,5	5,5
0,30	65	22	70	23	72	26	10	6
0,35	70	23	77	24	75	27	11,5	6
0,40	75	24	83	25	81	28	12	6,5
0,45	80	26	87	27	87	29	13	7
0,50	86	28	92	28	91	31	14	7,5
0,55	92	29	97	29	96	32	14,5	8
0,60	96	28	102	30	98	34	15	8,5
0,65	98	30	105	31	98	35	15,5	9
0,70	99	31	105	32	100	36	15,5	9
0,75	99	33	107	32	100	37	16,5	9
0,80	101	33	103	33	106	38	16,5	9
0,85	104	34	104	34	102	39	17	9
0,90	100	35	104	35	112	40	17	9
0,95	103	37	107	37	120	42	17	9
1,00	103	38	107	40	138	50	17,5	9
1,05	—	—	117	43	144	63	17,5	9
1,10	—	—	119	51	190	72	17 5	9
1,15	—	—	126	59	185	98	18	9,5
1,20	—	—	132	64	238	138	18	9
1,25	—	—	148	82	240	152	18	9
1,30	—	—	165	103	265	160	18,5	9
1,35	—	—	192	113	301	175	19	9,5
1,40	—	—	211	138	322	183	19,5	10
1,45	—	—	235	158	345	203	21	12

Diese Zahlenreihen sollen einem Gesetze gehorchen von der Form

$$\varepsilon = A q e^{B\varphi}, \tag{4}$$

wo A und B Constante und φ die Potentialdifferenz Quecksilber | Schwefelsäure ist. Die in der Tabelle vorkommenden Grössen sind einerseits die electromotorische Kraft V, welche sich von der Potentialdifferenz φ, wie schon oben auseinandergesetzt, um die Constante φ_n unterscheidet. Andererseits sind die Galvanometerausschläge proportional den in die Grenzschicht eingeführten positiven Electricitätsmengen, während in der Formel ε die in der Grenzschicht nach dieser Einführung noch vorhandenen negativen Electricitätsmengen bezeichnet. Wir müssen also auch diese in der Tabelle vorkommenden Zahlen von einer constanten, nämlich der φ_n entsprechenden Electricitätsmengen ε_n abziehen. Graphisch lassen sich beide

Digitized by Google

Subtractionen sehr leicht ausführen, indem man den Coordinatenanfangspunkt um ε_n und φ_n verlegt. Die dann vorhandenen Abscissen sind den in der Grenzschicht angesammelten Electricitäten proportional, und für den ersten Theil, für welchen die Formel berechnet ist, ist das Vorzeichen, der Formel entsprechend negativ.

Für kleine Werthe von φ weicht der Exponentialfactor wenig von 1 ab, die Curve wird also vom Nullpunkt zunächst fast geradlinig sich senken, erst für grössere Werthe von φ geht die Senkung schneller vor sich. Da sich nach den bei der Ableitung der Gleichung (4) benutzten Principien eine ähnliche Formel für den positiven Ast berechnen lässt, so haben wir vom Nullpunkt in entgegengesetzter Richtung gehend ähnliche Verhältnisse zu erwarten. Verfolgen wir nun den Lauf der von der Formel geforderten Curve, indem wir von φ_n ausgehen, so steigt dieselbe zuerst schnell, dann langsamer, wird fast geradlinig der Axe der Potentialdifferenz parallel, hat auf dieser Strecke einen Wendepunkt und steigt nachher wieder stark an. Genau diesen Verlauf zeigen die in der Tabelle gegebenen Zahlenreihen. Der Wendepunkt liegt zwischen 0,70 und 1,00 Volt, doch ist er nicht scharf genug ausgeprägt, um sich genau bestimmen zu lassen.[1]) Aus den Beobachtungen der Oberflächenspannung ergiebt sich, dass er zwischen 0,90 und 0,95 Volt, in der Nähe der letzteren Zahl, liegt.

Von früheren Beobachtungen der Beziehungen zwischen ε und φ erwähne ich nur die Arbeit von Blondlot[2]); derselbe findet, dass die Capacität der Electroden keine Constante sei, also allgemein $\varepsilon = f(V)$ und definirt dann als Initialcapacität

$$c_n = \left(\frac{d\varepsilon}{dV}\right)_{V=0}.$$

Führen wir in Formel (4) $\varphi = \varphi_n - V$ ein, so erhalten wir

$$\varepsilon = A(\varphi_n - V)\, e^{B(\varphi_n) - V}.$$

Daraus:

$$\frac{d\varepsilon}{dV} = -A e^{B\varphi_n} \cdot e^{-BV}(1 + B\varphi_n - BV).$$

Also:

$$c_n = -A e^{B\varphi_n}(1 + B\varphi_n).$$

---

1) Planck, Wied. Ann. **44.** p. 415. 1891.
2) Blondlot, Beibl. **5.** p. 532. 1881.

Digitized by Google

Der erste Satz, den Blondlot für seine Initialcapacität findet: c_n ist unabhängig von der Richtung der Polarisation, bedeutet, es ist für den Werth von c_n gleichgültig, ob man sich demselben von der Seite nähert, auf welcher $\varphi > \varphi_n$, oder von der, auf welcher $\varphi < \varphi_n$. Aus der Gleichung für c_n, wie sie aus Formel (4) folgt, ersieht man, dass es auffallend wäre, wenn die Beobachtung das Gegentheil ergeben würde. Dies ergiebt sich auch schon daraus, dass in der Nähe von φ_n die Polarisation stets durch einen Ueberschuss von Anionen in der Grenzschicht hervorgerufen wird. Oberbeck[1]) nimmt bei seiner Methode, die Polarisation zu bestimmen, diesen Satz einfach als gültig von vornherein an.

Ob sich für die Capacität

$$c_0 = \left(\frac{d\varepsilon}{d\varphi}\right)_{\varphi=0}$$

ein ähnlicher Satz ableiten lässt, müssen weitere Untersuchungen entscheiden, doch halte ich es nicht für wahrscheinlich, dass eine Polarisation durch einen Ueberschuss von Kationen in der Grenzschicht dieselbe Capacität besitze, wie eine durch einen Ueberschuss von Anionen.

Der zweite Satz von Blondlot, dass c_n von der Natur des Electrolyten unabhängig sei, würde verlangen, dass zwischen den Constanten $A\,B$ und φ_n eine ganz bestimmte Beziehung bestände. Dieselbe ist möglich, aber wohl wenig wahrscheinlich. Oberbeck hat in seiner eben erwähnten Arbeit den Satz auch nur für Aluminium und Nickel als nahezu bestätigt gefunden.

VI. Die von mir aufgestellte Gleichung (4) genügt also den Beobachtungen der Electricitätsmengen. Es handelt sich jetzt darum, auch die Giltigkeit der Formel für die Oberflächenspannung nachzuweisen.

Da die Integralgleichung sich zur Berechnung empirischer Constanten nicht eignet, so musste ich dazu die Differentialgleichung (3) benutzen.

Man wird um so mehr berechtigt sein, die der Beobachtung allein zugänglichen Differenzenquotienten gleich den Differentialquotienten zu setzen, je näher die Beobachtungen aneinander liegen. Da bei der oben benutzten Methode sich nicht wesentlich mehr Werthe innerhalb einer Reihe beobachten

1) Oberbeck, Wied. Ann. **21.** p. 139. 1884.

Digitized by Google

liessen, so versuchte ich eine andere Methode. Aus einem grösseren Bündel käuflicher Capillaren suchte ich mir diejenigen aus, welche den kleinsten Durchmesser hatten, schnitt aus diesen möglichst cylindrische Stücke heraus, bog die Enden erst seitwärts und dann nach unten und tauchte diese einerseits in Quecksilber, andererseits in Schwefelsäure. Ich erhielt so ein Capillarelectrometer, welches der von Ostwald [1]) vorgeschlagenen Form ähnlich ist, mit dem Unterschied, dass ich die Capillaren leicht auswechseln konnte.

Die mit diesen Röhren gewonnenen Beobachtungen zeigten ein sehr abweichendes Verhalten, sowohl von den von mir mit der ersten Form des Capillarelectrometers erhaltenen Resultaten, als auch von den von anderen Beobachtern gewonnenen. Der Ausschlag stieg bis zu einer electromotorischen Kraft von 0,5 bis 0,6 Volt. ähnlich wie in den früheren Versuchen, von da an aber fast unmerklich, wie man aus der folgenden Tabelle ersehen kann. Dieselbe enthält direct die Verschiebungen für die electromotorischen Kräfte V bei zwei verschiedenen Neigungen desselben Rohres.

Tabelle VIII.

V	Δl_{I}	Δl_{II}
0,04	2,50	14,05
0,25	13,27	77,06
0,50	21,33	116,39
0,60	22,64	116,63
0,85	23,65	116,76
1,00	23,58	116,71

Bei der geringen Depression des Quecksilbers von ungefähr 10,9 mm für $V = 0$ ist der Durchmesser des Rohres von 0,844 mm jedenfalls noch zu gross, so dass sich die Form des Meniscus während der Verschiebung ändert. Dass bei dem weniger gegen den Horizont geneigten Rohr diese geringere Aenderung sich früher bemerkbar macht als bei der steileren Stellung, spricht dafür, dass trotz des gleichen Radius der Meniscus in beiden Fällen verschiedene Formen hat. Ist dieses aber der Fall, so ist nicht mehr die Aenderung der Oberflächenspannung der Verschiebung proportional zu setzen. Denn aus den Gleichungen [2]):

1) Ostwald, Allg. Chemie. **2.** p. 813. 1893.
2) Lippmann, Ann. chim. phys. (5) **5.** p. 494. 1875.

Digitized by Google

$$l_0 = T_0 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

und

$$(l_0 + \Delta l) = (T_0 + \Delta T) \left(\frac{1}{R_1'} + \frac{1}{R_2'} \right)$$

dürfen wir nicht mehr folgern:

$$\frac{\Delta l}{l^0} = \frac{\Delta T}{T},$$

weil die Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 des Meniscus nicht mehr dieselben geblieben sind.

Ich habe deshalb trotz der geringen Anzahl von Beobachtungen zwischen natürlicher und maximaler Oberflächenspannung, die oben Tabelle V unter Gesammtmittel gegebene Reihe zur Berechnung der empirischen Constanten benutzt.

In der folgenden Tabelle bedeutet V wie immer die eingeschaltete electromotorische Kraft; T/T_0 die relative Oberflächenspannung; $((\Delta T/T_0/\Delta \varphi))$ beob. den Differenzenquotienten zweier benachbarter Beobachtungen, welchen ich in erster Annäherung gleich dem Differentialquotienten für den, in der Mitte zwischen beiden electromotorischen Kräften liegenden Werth derselben setzte; $((\Delta T/T_0/\Delta \varphi))$ ber. dieselbe Grösse, wie sie sich nach der unten angegebenen Formel ergiebt.

Tabelle IX.

V	$\frac{T}{T_0}$	$\frac{\frac{\Delta T}{T_0}}{\Delta \varphi}$ beob.	$\frac{\frac{\Delta T}{T_0}}{\Delta \varphi}$ ber.	Δ
0,05	1,0529	1,058	0,984	+ 0,074
0,10	1,0995	0,932	0,909	+ 0,023
0,15	1,1402	0,814	0,836	− 0,022
0,20	1,1777	0,750	0,767	− 0,017
0,30	1,2412	0,637	0,668	− 0,031
0,40	1,2931	0,517	0,545	− 0,028
0,50	1,3357	0,426	0,433	− 0,007
0,60	1,3689	0,332	0,331	+ 0,001
0,70	1,3959	0,270	0,236	+ 0,034
0,80	1,4091	0,132	0,150	− 0,018
0,90	1,4167	0,076	0,072	+ 0,004

$$\frac{1}{T_0} \cdot \frac{d T}{d \varphi} + 0{,}68170\, \varphi \,.\, e^{0{,}48090\, \varphi} = 0 \quad \varphi = 0{,}95 - V.$$

Wie man sieht, stellt die Formel die Versuche so gut dar, wie man es bei der Gleichsetzung von Differenzenquotient

Digitized by Google

und Differentialquotient, bei so grossen Intervallen überhaupt nur verlangen kann. Dasselbe gilt von der oben Tabelle III gegebenen Versuchsreihe Paschen's, welche ich ebenfalls nach meiner Formel berechnet habe.

Tabelle X.

V	$c.(T-T_0)$	$\frac{c.\frac{T}{T_0}}{\Delta\varphi}$ beob.	$\frac{\Delta c.\frac{T}{T_0}}{\Delta\varphi}$ ber.	Δ
0,05	12,38	257,6	246,6	+ 13,6
0,1	24,13	235,0	227,0	+ 8,0
0,2	43,49	193,6	198,9	− 5,3
0,3	58,92	154,3	164,0	− 9,7
0,4	71,65	127,3	131,6	− 4,3
0,5	81,37	97,2	101,7	− 4,5
0,6	90,00	86,3	74,2	+ 12,1
0,7	94,76	47,6	48,8	− 1,2

$$\frac{c}{T_0}\cdot\frac{dT}{d\varphi} + 201{,}50\,\varphi\, e^{0{,}43862\,\varphi} = 0 \qquad \varphi = 0{,}87 - V.$$

Dass der Coefficient von φ im Exponenten bei diesen beiden Formeln nicht besser übereinstimmt, liegt an der ungenauen Bestimmung der electromotorischen Kraft für das Maximum der Oberflächenspannung. Paschen gibt den Werth 0,87 Volt. für seine Reihe. Berechne ich meine Reihe für die 0,95 Volt., in dessen Nähe das Maximum lag, benachbarten Werthe 0,94 und 0,96, so erhalte ich die Constanten:

$$\frac{1}{T_0}\cdot\frac{dT}{d\varphi} + 0{,}73\,852\,\varphi\,.\,e^{0{,}39660\,\varphi} = 0 \qquad \varphi = 0{,}94 - V,$$

$$\frac{1}{T_0}\cdot\frac{dT}{d\varphi} + 0{,}63\,366\,\varphi\,.\,e^{0{,}57320\,\varphi} = 0 \qquad \varphi = 0{,}96 - V.$$

Für einen zwischen 0,94 und 0,95 liegenden Werth würde ich aus meinen Versuchen dieselbe Zahl erhalten, wie aus denen von Paschen. Die Verschiedenheit der electromotorischen Kraft des Maximums, liegt wohl an verschiedener Reinheit des Quecksilbers; das von mir benutzte war vor der Anwendung mit Schwefelsäure ausgewaschen, getrocknet und zweimal im Vacuum destillirt worden.

Auf einen Vergleich der A und B in der Formel darstellenden Grössen mit den empirisch gefundenen Werthen derselben habe ich verzichtet. Durch die zum Theil schon bei der Besprechung der Ladungs- und Entladungsströme erwähnten secundären Einflüsse werden die Verhältnisse in der

Grenzschicht zu sehr geändert, als dass diese Rechnung Werth haben sollte. Noch mehr tritt dieser Einfluss hervor bei der durch Ansammlung von Kationen bedingten Polarisation jenseits des Maximums, wo aus der Grenzschicht die Anionen verdrängt und die Kationen im Ueberschuss sind. Ist der Electrolyt, wie im vorliegenden Falle, eine Säure, so wird der Wasserstoff wegen seiner grossen Wanderungsgeschwindigkeit in grosser Menge aus der Grenzschicht diffundiren, vielleicht sich auch in grösserer Menge neutralisiren; von einer Occlusion desselben im Quecksilber kann man wohl absehen, während bei Electroden aus anderen Metallen auch diese zu beachten ist.

Dieses alles sind Umstände, welche das Verhältniss der mit der Electricität herangeführten Ionen zu den in der Grenzschicht mit electrischer Ladung sich ansammelnden und so eine Doppelschicht hervorrufenden ändern. Haben wir als Electrolyt Metall-, namentlich Alkalisalze, wie sie von Paschen und Meyer untersucht sind, so wird zwar der Einfluss der Diffusion wegen der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit ein geringerer, dagegen der Einfluss der neutralisirten Kationen ein grösserer. Da die Neutralisation nur bei Berührung mit dem Quecksilber stattfinden kann, so werden sich die neutralisirten Kationen zum grössten Theile in Quecksilber unter Amalgambildung lösen, und man misst nicht mehr die Oberflächenspannung des Quecksilbers im Electrolyten, sondern die des Amalgams, welche selbstverständlich von der Oberflächenspannung des im Amalgam enthaltenen Metalles abhängt.

Ist der Electrolyt auch noch lufthaltig, was man wohl bei der Untersuchung der Oberflächenspannung kaum vermeiden kann, namentlich bei den geringen Mengen, welche nöthig sind, um Aenderungen hervorzurufen, so tritt auch noch die chemische Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf die Kationen hinzu, und man hat noch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in die Rechnung zu ziehen.

Auch die wenn auch nur geringe Menge des gelösten Quecksilbersalzes wird von Einfluss sein, indem als Kationen nicht nur die durch den Electrolyten gegebenen auftreten, sondern auch noch das Quecksilber, wo möglich noch als einwerthiges und als zweiwerthiges Metall.

Digitized by Google

Alle diese Umstände sind sowohl vor als auch hinter dem Maximum der Oberflächenspannung von Einfluss, wenn auch in verschiedenem Grade. Ausserdem würde bei einer strengen Ableitung meiner Formel auch noch die Wärmetönung beim Uebergang der Electricität aus dem Ion in die Electrode und umgekehrt zu berücksichtigen sein.

Ich habe es unterlassen, alle diese Nebenprocesse mathematisch zu formuliren und bei der Ableitung meiner Formel in Rechnung zu ziehen. Es würde die Gleichung dadurch so complicirt, dass man sie bei dem heutigen Stande der Analyse doch nur angenähert lösen kann. [1]) Ich habe mich deshalb mit einer angenäherten Rechnung ohne Berücksichtigung aller Nebenumstände begnügt, und die Resultate lehren, dass die von mir gefundene Formel die Beobachtungen hinreichend genau darstellt.

Am Schlusse meiner Arbeit kann ich es nicht unterlassen, Hrn. Prof. Dr. Oberbeck, Director des hiesigen physikalischen Institutes, meinen Dank auszusprechen für die Liebenswürdigkeit mit welcher er mir die Mittel des Institutes zur Verfügung stellte, und für die vielfache Anregung, welche er mir während meiner Arbeit hat zu Theil werden lassen.

1) Wiedeburg, Wied. Ann. **51**. p. 321. 1894.

Digitized by Google

10. *Folgerungen aus Maxwell's Theorie über die Bewegungen des reinen Aethers;* *von H. v. Helmholtz.*

(Aus den Sitzungsberichten der königl. preuss. Akademie der Wissensch. vom 6. Juli 1893, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In Maxwell's Theorie der Electrodynamik wird dem Aether, der als Träger der electrischen und magnetischen Kräfte gilt, Beweglichkeit zugeschrieben; und es werden auch Werthe für die Richtung und Intensität der Bewegungskräfte angegeben, die auf ihn wirken. Diese Annahme führt in keine Schwierigkeit, solange wir uns den Aether als durchdrungen von ponderabler Substanz vorstellen, die sich mit ihm bewegt. Aus den vorliegenden physikalischen Erfahrungen können wir schliessen, dass in der That solche Einmischungen, seien sie continuirlich oder discontinuirlich vertheilt, in allen Substanzen vorkommen, die entweder leitend oder lichtbrechend gegen das Vacuum sind, oder Werthe der dielectrischen und magnetischen Constanten haben, die von denen des Vacuum abweichen. Den ponderablen Theilen dieser Medien wird auch Beharrungsvermögen zukommen, und so weit wir uns diese Theile continuirlich vertheilt und fest anhaftend am Aether vorstellen dürfen, würden dieselben unter dem Einfluss endlicher ponderomotorischer Kräfte auch nur endliche Beschleunigungen empfangen, und würden wir nach den Bewegungen der wägbaren Theile, soweit diese beobachtbar oder durch die Theorie zu bestimmen sind, auch die damit übereinstimmenden Bewegungen des Aethers erschliessen können. Die Beobachtungen über die durch Bewegung der wägbaren Körper inducirten electromotorischen Kräfte sind bisher in guter Uebereinstimmung mit Maxwell's Theorie gewesen.

Anders liegt die Sache für die von wägbaren Körpern freien, nur mit Aether gefüllten Räume, als welche uns der Weltraum, bez. die Molecularinterstitien der schweren Körper entgegentreten.

In diesen Fällen tritt die Frage auf, ob reiner Aether ganz frei von allem Beharrungsvermögen bestehen und den Maxwell'schen Gleichungen genügen kann, und welche Bewegungen er in solchem Falle ausführen müsste. Damit hängt eng die Frage zusammen, ob er den sich durch ihn hinbewegenden wägbaren Körpern ausweichen muss, oder sie durchdringt, dabei entweder ganz in Ruhe bleibend, oder sich zum Theil mit ihnen bewegend, zum Theil ausweichend, nach der Vorstellung von Fresnel.

Ich will heute nur das Hauptergebniss meiner letzten Untersuchung dieser Fragen der Akademie vorlegen, welche unter der Voraussetzung geführt ist, dass der reine Aether in mechanischer Beziehung die Eigenschaften einer reibungslosen, incompressiblen Flüssigkeit habe, dabei aber ganz ohne Beharrungsvermögen sei. Danach würden die von Maxwell aufgestellten und von Hertz durch explicite Einführung der Geschwindigkeitscomponenten vervollständigten Gesetze in der That geeignet sein, vollständigen Aufschluss über die Gesetze der im Aether auftretenden Veränderungen und Bewegungen zu geben, und zwar so, dass die Zusammenfassung der Gesetze der Electrodynamik unter das Princip der kleinsten Wirkung, welches ich unter dem 12. Mai 1892 der Akademie vorgelegt habe, ein in sich vollständiges System von Wirkungen und Gegenwirkungen darstellt, und keiner weiteren Ergänzung bedarf, als der Einführung der Hypothese der Incompressibilität. Diese kann einfach dadurch gewonnen werden, dass man der dort als *electrokinetisches Potential* bezeichneten Grösse Φ noch ein, eine willkürliche Function der Coordinaten S als Factor enthaltendes Integral hinzugefügt, nämlich

$$\int\int\int S\left[\frac{\partial \alpha}{\partial x}+\frac{\partial \beta}{\partial y}+\frac{\partial \gamma}{\partial z}\right].dx.dy.dz,$$

welches für jede Bewegung einer incompressiblen Flüssigkeit, bei der überall und immer

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x}+\frac{\partial \beta}{\partial y}+\frac{\partial \gamma}{\partial z}=0 \tag{1}$$

bleibt, den Werth von Φ nicht ändert.

Wir werden im reinen Aether keine electrischen oder magnetischen Dichtigkeiten σ und τ haben können, und haben

also für die nur Aether enthaltenden Theile des Raumes in den Bezeichnungen meiner citirten Abhandlung zu setzen:

$$\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial z} = 0 \tag{1a}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial z} = 0. \tag{1b}$$

Die electrischen Momente $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ werden in allen Theilen des Aetherraumes die constante Beziehung zu den Kraftcomponenten X, Y, Z haben:

$$X = \frac{1}{4\pi}\mathfrak{X}, \quad Y = \frac{1}{4\pi}\mathfrak{Y}, \quad Z = \frac{1}{4\pi}\mathfrak{Z}. \tag{1c}$$

Ebenso die magnetischen Momente

$$L = \frac{1}{4\pi}\mathfrak{L}, \quad M = \frac{1}{4\pi}\mathfrak{M}, \quad N = \frac{1}{4\pi}\mathfrak{N}. \tag{1d}$$

Indem wir die in der citirten Abhandlung gebrauchten Bezeichnungen der dielectrischen und magnetischen Constanten

$$\varepsilon = \mu = 4\pi$$

setzen, halten wir uns in Uebereinstimmung mit der dort und mit der von Hertz gebrauchten Bezeichnung.

Die ponderomotorischen Kräfte, welche auf das Innere der Aethervolumina wirken, sind für die Volumeneinheit berechnet:

1. von electrischen Spannungen herrührend:

$$\Xi_e = \frac{1}{8\pi}\cdot\frac{\partial}{\partial x}[X^2 - Y^2 - Z^2] + \frac{1}{4\pi}\cdot\frac{\partial}{\partial y}[XY] + \frac{1}{4\pi}\cdot\frac{\partial}{\partial z}[XZ]$$

oder, wenn wir unter Berücksichtigung von (1) die Differentiationen ausführen:

$$\left\{\begin{aligned} \Xi_e &= \frac{1}{4\pi}\left[Y\left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right)\right] + \frac{1}{4\pi}\left[Z\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right)\right] \\ \Upsilon_e &= \frac{1}{4\pi}\left[X\left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}\right)\right] + \frac{1}{4\pi}\left[Z\left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right)\right] \\ Z_e &= \frac{1}{4\pi}\left[X\left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}\right)\right] + \frac{1}{4\pi}\left[Y\left(\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right)\right] \end{aligned}\right. \tag{2}$$

In ganz gleicher Weise sind die ponderomotorischen Kräfte Ξ_m etc. magnetischen Ursprungs aus den Componenten der magnetischen Kräfte zusammenzusetzen. Die Summe beider

$$\Xi = \Xi_e + \Xi_m, \quad \Upsilon = \Upsilon_e + \Upsilon_m, \quad Z = Z_e + Z_m \tag{2a}$$

Digitized by Google

bildet den gesammten Betrag der ponderomotorischen Kraftcomponenten. Dabei ist zu bemerken, dass die in diesen Gleichungen vorkommenden Grössen $(\partial Y/\partial z - \partial Z/\partial y)$ etc. und $(\partial M/\partial z - \partial N/\partial y)$ etc. solchen Componenten der Kräfte entsprechen, die sich nicht auf ein Potential zurückführen lassen, sondern in sich selbst zurücklaufende Kraftlinien hervorrufen. Wir können sie kurz als *cyklische Kräfte* bezeichnen.

Diese selben Grössen ergeben sich aus den Gleichungen (4f) meines citirten Aufsatzes:

$$(3)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial Y}{\partial z} - \dfrac{\partial Z}{\partial y} = -4\pi A \cdot \dfrac{dL}{dt} \\ \dfrac{\partial Z}{\partial x} - \dfrac{\partial X}{\partial z} = -4\pi A \cdot \dfrac{dM}{dt} \\ \dfrac{\partial X}{\partial y} - \dfrac{\partial Y}{\partial x} = -4\pi A \cdot \dfrac{\partial N}{dt} \end{cases}$$

$$(3a)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial N}{\partial y} - \dfrac{\partial M}{\partial z} = -4\pi A \cdot \dfrac{dX}{dt} \\ \dfrac{\partial L}{\partial z} - \dfrac{\partial N}{\partial x} = -4\pi A \cdot \dfrac{dY}{dt} \\ \dfrac{\partial M}{\partial x} - \dfrac{\partial L}{\partial y} = -4\pi A \cdot \dfrac{dZ}{dt} \end{cases}$$

worin die mit der Bezeichnung d/dt versehenen Differentialquotienten sich auf die Aenderung beziehen, die in einem sich fortbewegenden Volumenelemente des Aethers in der Zeit dt eintreten, nämlich

$$(4)\quad \begin{cases} \dfrac{dX}{dt} = \dfrac{\partial X}{dt} + \dfrac{\partial}{\partial y}[X\beta - Y\alpha] + \dfrac{\partial}{\partial z}[X.\gamma - Z.\alpha] \\ \dfrac{\partial Y}{dt} = \dfrac{\partial Y}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial x}[Y\alpha - X\beta] + \dfrac{\partial}{\partial z}[Y.\gamma - Z.\beta] \\ \dfrac{dZ}{dt} = \dfrac{\partial Z}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial x}[Z.\alpha - X.\gamma] + \dfrac{\partial}{\partial y}[Z.\beta - Y.\gamma] \end{cases}$$

$$(4a)\quad \begin{cases} \dfrac{dL}{dt} = \dfrac{\partial L}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial y}[L.\beta - \alpha.M] + \dfrac{\partial}{\partial z}[L.\gamma - N.\alpha] \\ \dfrac{dM}{dt} = \dfrac{\partial M}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial x}[M.\alpha - L.\beta] + \dfrac{\partial}{\partial z}[M.\gamma - N.\beta] \\ \dfrac{dN}{dt} = \dfrac{\partial N}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial x}[N.\alpha - L.\gamma] + \dfrac{\partial}{\partial y}[N.\beta - M.\gamma] \end{cases}$$

Die Gleichungen (2a) ergaben nunmehr

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} \Xi &= A\left\{Z\cdot\frac{dM}{dt} - Y\cdot\frac{dN}{dt} + M\cdot\frac{dZ}{dt} - N\cdot\frac{dY}{dt}\right\} \\ \Upsilon &= A\left\{X\cdot\frac{dN}{dt} - Z\cdot\frac{dL}{dt} + N\cdot\frac{dX}{dt} - L\cdot\frac{dZ}{dt}\right\} \\ Z &= A\left\{Y\cdot\frac{dL}{dt} - X\cdot\frac{dM}{dt} + L\cdot\frac{dY}{dt} - M\cdot\frac{dX}{dt}\right\} \end{aligned}\right.$$

Wenn wir für die mit d/dt bezeichneten Differentialquotienten ihre in (4) und (4a) angegebenen Werthe setzen und zur Abkürzung die Bezeichnungen einführen:

$$(5a)\quad \mathfrak{P} = Z.M - Y.N,\quad \mathfrak{Q} = X.N - Z.L,\quad \mathfrak{R} = Y.L - X.M,$$

so ist zu bemerken, dass die Grössen $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{Q}$, $\mathfrak{R}$ den Componenten der Geschwindigkeiten proportional sind, mit der die electromagnetische Energie durch den Raum des ruhenden Aethers strömt. Wenn der Aether leer ist und ruht und also die $\alpha = \beta = \gamma = 0$ sind, reduciren sich die Werthe der ponderomotorischen Kräfte aus den Gleichungen (5) auf die einfacheren Werthe

$$\Xi = A\cdot\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial t},\qquad \Upsilon = A\cdot\frac{\partial\mathfrak{Q}}{\partial t},\qquad Z = A\cdot\frac{\partial\mathfrak{R}}{\partial t}.$$

Also nur, wenn die Electricitätsvertheilung von der Art ist, dass sie im ruhenden Aether ein Strömen der Energie hervorbringen würde, und zwar nur während der Strom der Energie in der Zeit steigt oder nachlässt, sind ponderomotorische Kräfte im Aether vorhanden, die durch die Incompressibilität desselben nicht aufgehoben werden können und den Aether selbst in Bewegung setzen müssen. Bekanntlich ziehen die Phasen der electromagnetischen Spannungen dabei mit Lichtgeschwindigkeit fort. Da der Regel nach die $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{Q}$, $\mathfrak{R}$ Grössen zweiten Grades und bei regelmässigen Lichtoscillationen verschwindend klein sind, übrigens auch nur eine halb so lange Schwingungsdauer haben, als die electrischen und magnetischen Momente, so sind im allgemeinen die Kräfte, die daraus entspringen, verschwindend kleine Grössen zweiter Ordnung.

Dass die electrischen Gleichgewichtszustände, wenn sie einmal vorübergehend gestört worden sind, sich ausserordentlich schnell immer wieder herstellen, indem diejenigen Theile der

Digitized by Google

Wellen, welche Werthen der Grössen $\partial\mathfrak{P}/\partial t$, $\partial\mathfrak{Q}/\partial t$, $\partial\mathfrak{R}/\partial t$, die von Null verschieden sind, entsprechen, mit ungeheuerer Geschwindigkeit in den unendlichen Raum hinauslaufen oder durch Leiter absorbirt werden, ist schon in früheren Arbeiten verschiedener Physiker hervorgehoben worden.

In frei beweglichem, reinem Aether dagegen würden electrische und magnetische Vertheilungen, die cyklische Kräfte ergeben und deshalb durch den Druck nicht im Gleichgewicht gehalten werden können, augenblicklich strömende Bewegungen des Aethers hervorrufen müssen, die jeden Grad von Geschwindigkeit erreichen und sich soweit steigern können, bis die durch die Bewegung erzeugten inducirten electrischen und magnetischen Kräfte die ponderomotorische Kraft vernichten nach dem allgemeinen Gesetze, dass eine durch electromagnetische Kräfte erzeugte Bewegung immer eine die Bewegung hemmende Induction bewirkt.

Wir wollen also demnächst untersuchen, ob solche Bewegungen des reinen Aethers in jedem Falle gefunden werden können, welche die durch die Incompressibilität des Aethers nicht zu äquilibrirenden ponderomotorischen Kräfte aufheben müssen.

Durch den Druck einer incompressibeln Flüssigkeit können nur solche Kräfte aufgehoben werden, deren Componenten die Form haben

$$(5\,a)\qquad \Xi_p = -\frac{\partial P}{\partial x}, \qquad \Upsilon_p = -\frac{\partial P}{\partial y}, \qquad Z_p = -\frac{\partial P}{\partial z}.$$

In die Function P tritt zunächst ein der Druck, welcher der electromagnetischen Energie aller den Aether durchziehenden electromotorischen Kräfte proportional ist

$$(5\,b)\qquad P_0 = \frac{1}{8\pi}\left\{(X^2 + Y^2 + Z^2) + (L^2 + M^2 + N^2)\right\},$$

ferner noch ein von der Bewegung abhängiger Theil

$$(5\,c)\qquad P = P_0 + A[\alpha\,.\,\mathfrak{P} + \beta\,.\,\mathfrak{Q} + \gamma\,.\,\mathfrak{R}] + S.$$

Da das hierin vorkommende S zunächst als willkürliche Function der Coordinaten und der Zeit aufzufassen ist, kann auch das P als eine solche angesehen werden.

Wenn man diese Bezeichnungen benutzt, so würden die Gleichungen (5a) folgende Bedingungen ergeben:

$$(6)\quad \begin{cases} 0 = \frac{\partial P}{\partial x} + A\left[\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + \beta\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial x}\right) - \gamma\left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial z}\right)\right] \\ 0 = \frac{\partial P}{\partial y} + A\left[\frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial t} + \gamma\left(\frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial y}\right) - \alpha\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial x}\right)\right] \\ 0 = \frac{\partial P}{\partial z} + A\left[\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t} + \alpha\left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial z}\right) - \beta\left(\frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial y}\right)\right] \end{cases}$$

Dies ist das System von Differentialgleichungen, welches neben der Gleichung der Incompressibilität

$$(1)\qquad 0 = \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z}$$

erfüllt werden müsste, um die cyklisch wirkenden Kräfte im reinen Aether ganz aufzuheben. Es sind dies vier Gleichungen mit vier Unbekannten α, β, γ, P, wenn wir die Vertheilung der electrischen und magnetischen Kräfte, die ja meist durch äussere Ursachen bestimmt sind, als gegeben betrachten.

Man kann aus den drei Gleichungen (6) die α, β, γ eliminiren, indem man diese Gleichungen der Reihe nach mit

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial y}\right), \quad \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial z}\right) \text{ und } \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial x}\right)$$

multiplicirt und addirt. Dies gibt:

$$(6a)\quad \begin{cases} 0 = \left(\frac{\partial P}{\partial x} + A \cdot \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t}\right)\left(\frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial P}{\partial y} + A \cdot \frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial t}\right) \\ \qquad \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial z}\right) + \left(\frac{\partial P}{\partial z} + A \cdot \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t}\right)\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial x}\right). \end{cases}$$

Dies ist eine Gleichung, aus der P gefunden werden kann, wenn die $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{Q}$, $\mathfrak{R}$ als Functionen der x, y, z, t gegeben sind, nur wird in dem allgemeinen Integral für P eine willkürliche Function stehen bleiben. Ist z. B. der Werth von P für die Puncte einer Ebene $x = C$ und für jede Zeit t angenommen, wodurch auch die $\partial P/\partial y$ und $\partial P/\partial z$ gegeben sind, so ergiebt Gleichung (8a) den Werth von $\partial P/\partial x$, sodass dadurch der Werth von P auch für $(x + dx)$ gefunden werden kann und so fortschreitend.

Digitized by Google

Dann ergeben je zwei von den Gleichungen (6), nachdem der Gang von P bestimmt ist, je zwei der Grössen α, β, γ als Function der dritten, woraus sich die Richtung der Stromlinien ergiebt, und da aus der Gleichung (1) folgt, dass in jedem Stromfaden das Product aus der resultirenden Geschwindigkeit mit dem Querschnitt des Fadens constant ist, so sind die gesammten Stromcomponenten vollständig bestimmt, wenn die Grössen ihrer Resultante in allen Punkten der Anfangsebene $x = \text{Const.}$ gegeben sind.

Dies ergiebt noch eine zweite willkürlich zu wählende Function, die in dem allgemeinen Integral vorkommt.

Das vollständige Integral der Gleichungen (6) ist, da diese Gleichungen nach α, β, γ und P linear sind, bekanntlich zusammenzusetzen aus irgend einem einzelnen Integral jenes Gleichungssystems und dem allgemeinen Integral derselben Gleichungen, welches sie ergeben, nachdem man darin

$$\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} = \frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial t} = \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t} = 0$$

gesetzt hat. Unter dieser Bedingung folgt:

$$\alpha \cdot \frac{\partial P}{\partial x} + \beta \cdot \frac{\partial P}{\partial y} + \gamma \cdot \frac{\partial P}{\partial z} = 0,$$

d. h. die Stromlinien verlaufen unter der letztgenannten Annahme längs der Flächen $P = \text{Const.}$

Ferner sagt die entsprechend reducirte Gleichung (6a) dann aus, dass auch die Linien, deren Elemente sich verhalten wie

$$dx : dy : dz = \left(\frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial y}\right) : \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial z}\right) : \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial x}\right)$$

längs derselben Flächen $P = \text{Const.}$ verlaufen.

Die obigen Betrachtungen zeigen, dass in das allgemeine Integral zwei in Flächen und nach der Zeit willkürliche Functionen eintreten, nämlich P und $\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}$. Sollte der Aether an der Grenze den ponderabeln Körpern unverrückbar anhaften, so müssten es drei sein, nämlich α, β, γ. Der Aether wird also unter Umständen an der Grenzfläche gleiten müssen. Indem man solche Gleitungen als einen sehr jähen Uebergang zwischen verschiedenen Werthen tangentialer Geschwindig-

Digitized by Google

keiten betrachtet, werden in der Grenzschicht noch dem entsprechende electrische und magnetische Kräfte entstehen können mit entsprechend jähen Unterschieden der tangentialen Componenten dieser Kräfte.

Eine Reihe von Beispielen, die das Verhalten des Aethers in der Umgebung electrisch und magnetisch polarisirter Körper, wie es aus diesen Gleichungen folgt, erkennen lassen, behalte ich mir vor, in späteren Aufsätzen zu geben.

11. *Ueber langandauernde electrische Schwingungen und ihre Wirkungen; von H. Ebert.*

(Hierzu Taf. I Fig. 1—5.)

Man hat sich in der letzten Zeit mit immer wachsendem Interesse der Lichterregung durch sehr rasch in ihrer Richtung wechselnde Ströme, durch electrische Schwingungen oder Wechselströme von hoher Frequenz, wie sie durch Condensatorentladungen erhalten werden, zugewandt. Nur in ganz vereinzelten Fällen erfüllen aber die getroffenen Anordnungen diejenigen Bedingungen, welche nothwendig eingehalten werden müssen, wenn bei gegebenem Energievorrathe der maximale Leuchteffect erzielt und namentlich bei Gasentladungen klare Erscheinungen erhalten werden sollen. Ferner fehlen, so viel mir bekannt ist, Messungen über die Oekonomie der auf diesem Wege erregten Lichtemissionen. So glänzend daher auch z. B. die von Tesla erzielten Leuchterscheinungen sind, so können doch erst Messungen der zu ihrer Hervorrufung aufzuwendenden electrischen Gesammtenergie und des erreichten Lichteffectes ein Urtheil darüber gewinnen lassen, ob hier wirklich auch in wirthschaftlicher Beziehung Fortschritte im Beleuchtungswesen erwartet werden dürfen. Hierüber sollen im Folgenden einige Messungen angestellt werden. Ferner möchte ich zeigen, dass bei Einhaltung der nöthigen Versuchsbedingungen durch sehr langanhaltende electrische Bewegungen von der genannten Art schon mit sehr kleinen Mitteln erhebliche Lichteffecte erzielt werden können, wie sie zu Spectraluntersuchungen oder für das Studium der Gasentladungen von Wichtigkeit sind.

Die Bedingungen, welche erfüllt sein müssen, damit ein verdünntes Gas unter dem Einflusse electrischer Schwingungen zu möglichst hellem Leuchten angeregt werde, haben Hr. E. Wiedemann und ich selbst genauer studiert[1]). Zur Erzeugung der

1) Vgl. E. Wiedemann und H. Ebert, Sitzungsber. Phys. med. Soc. Erlangen. **24.** p. 84 u. 241. 1892; Wied. Ann. **48.** p. 549; **49.** p. 1 u. 32; **50.** p. 1 u. 221. 1893.

Schwingungen wurde die sich durch ihre grosse Symmetrie auszeichnende Lecher'sche Anordnung verwendet. Als Hauptresultat hat sich dabei ergeben, dass in allen Fällen klare Erscheinungen nur dann erhalten werden, wenn man die genau auf den erregenden Entladungskreis „abgestimmten" *Resonanzschwingungen* verwendet, wie man sie bei der genannten Anordnung dadurch erhält, dass man auf die Lecher'schen Drähte nur *eine* Brücke an der geeigneten Stelle aufsetzt. Dann werden die Erscheinungen in gasverdünnten Räumen zwischen und neben dem Endcondensator „typisch"; zugleich ist die Helligkeit der einzelnen Theile der Entladung am grössten. Wir haben durch directe Messungen nach der V. Bjerknes'schen Methode nachgewiesen, dass in diesem Falle, der dem Unisono der beiden aufeinander wirkenden Schwingungskreise entspricht, die *Dämpfung* der Resonanzschwingungen am geringsten ist. Hebt man die Brücke ab, so werden die erregenden Schwingungen ungeordnet, die Dämpfung ist viel grösser und die Erscheinungen sind verwaschen, unklar und unsymmetrisch und, was uns hier am meisten interessirt, viel lichtschwächer als mit der Brücke. Noch mehr verwirrt sich das Aussehen der Entladungen und sinkt die Helligkeit, wenn man statt der Luftcondensatoren der Lecher'schen Anordnung andere Condensatoren, etwa Leydner Flaschen verwendet; hier treten zu den nicht zu vermeidenden Unsymmetrieen noch Rückstandsbildungen störend hinzu.

Diese und ähnliche *Erfahrungen* zeigen also zunächst: Wollen wir in rationeller Weise Leuchteffecte mittels electrischer Schwingungen oder Hochfrequenzströmen erzielen, so müssen wir

erstens die beiden erregenden Kreise, den inducirenden primären und den inducirten secundären aufeinander *abstimmen*, sodass für beide die Schwingungsdauer $T = 2\pi\sqrt{LC}$ (L Selbstinduction des Schliessungskreises, C Capacität des angeschlossenen Condensators) die gleiche ist oder doch ein einfaches harmonisches Verhältniss hat. Dabei verdient die Anwendung von Luft- oder Oelcondensatoren vor solchen mit festen Dielectricis den Vorzug.

Die *Theorie* lässt aber weiter noch Folgendes erkennen: Da es auf möglichst geringe Dämpfung der Schwingungen

Digitized by Google

ankommt, muss man die Constanten des Schwingungskreises geeignet wählen. Das logarithmische Decrement der electrischen Schwingungen ist durch den Ausdruck $\pi R \sqrt{C/L}$ gegeben (R Ohm'scher Widerstand). Helle Leuchterscheinungen wird man also nur erhalten, wenn man

zweitens Condensatoren von möglichst kleiner Capacität und bei gegebenem Widerstande R Schliessungskreise von so grosser Selbstinduction verwendet, als überhaupt angängig ist. Bezüglich des Letzteren ist man an eine bald erreichte Grenze gebunden. Der scheinbare Widerstand, die Impedanz der Schliessungskreise, ist in unserem Falle durch den Ausdruck $\sqrt{R^2 + (2\pi n L)^2}$ gegeben, wo n die Periodenzahl unserer Wechselströme darstellt. Da bei uns n beinahe von der Grössenordnung 10^7 ist, so wird schon bei Inductanzen L von wenigen Mikrohenrys der Widerstand eingeschalteter Spiralen so gross, dass sich dem Ausgleich der electrischen Spannungen unüberwindliche Gegenkräfte entgegenstellen. Zugleich erkennt man, dass diesen Gegenkräften der Selbstinduction gegenüber die Ohm'schen Widerstände der Schliessungskreise völlig bedeutungslos werden.

Man muss also die Capacität möglichst weit herab setzen. Dieses darf man thun, ohne mit den Spannungen zu hoch gehen zu müssen, da sich zeigt, dass intensive Leuchterscheinungen schon bei überaus geringen bewegten Electricitätsmengen erhalten werden, wenn nur viele Schwingungen regelmässig aufeinander folgen.

Nach diesen Gesichtspunkten habe ich einen einfachen Apparat zusammengestellt, der sich als sehr wirksam zur electrischen Lichterregung durch Hochfrequenzströme erwiesen hat. Das *Princip des Apparates* ergiebt sich unmittelbar aus dem Vorhergehenden [1]): Der von der Electricitätsquelle (Inductorium, Influenzmaschine oder genügend hoch transformirter Wechselstrom) durch Q Fig. 1 kommende Strom ladet die Platten N_2 und N_3, welche auf den Platten N_1 und N_4 entsprechende Electricitäten binden. Springt bei G ein Funken

1) Eine derartige Anordnung wurde schon bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung zu Nürnberg im September 1893 im Erlanger Physikalischen Institute von mir vorgeführt.

Digitized by Google

über, so gleichen sich die auf N_1 und N_2 angehäuften Electricitätsmengen durch die Spirale S hindurch oscillatorisch aus. Um dieselbe Spirale S ist eine gleiche von ihr gut isolirte Spirale gewunden, welche die Platten N_5 und N_6 des „secundären Condensators" mit einander verbindet. Hier bildet sich das electrische „Hochfrequenzfeld" aus, in welches die zu untersuchenden Räume entweder direct hineingebracht werden, oder mit dem sie durch an N_5 und N_6 angeschlossene Drähte leitend verbunden sind. Eine directe metallische Verbindung zwischen primärem und secundärem Kreise besteht also nicht, beide Kreise wirken durch die wechselseitige Induction der Spiralen S aufeinander. Durch Aendern der Plattenentfernungen werden die beiden Kreise genau zum Unisono aufeinander *abgestimmt*. Dadurch, dass man die Capacitäten ändert, oder kürzere oder längere Spiralen S verwendet, oder die Länge der primären Funkenstrecke oder die Zahl der Funken vergrössert oder verkleinert, kann man die Versuchsbedingungen mannichfach variiren, namentlich auch die Frequenz der erregenden Schwingungen in weiten Grenzen ändern.

Die Condensatoren sind einfache aus Blechscheiben gebildete Plattencondensatoren; das Zwischenmittel ist Luft. Die Platten sind mittels Hülsen auf Glasröhren geschoben; ein Ueberschlagen von Funken längs der Röhre von Platte zu Platte ist selbst bei den primären Condensatoren nicht zu fürchten, da überhaupt nur geringe Spannungen nöthig sind (Funkenstrecken von 2 bis 3 mm). Denn es ist viel besser *viele* kleinere, möglichst gleichmässige und scharfe, als lange Funken zu verwenden; überhaupt gibt es zu jeder Capacität und Selbstinduction der beiden Kreise eine gewisse Länge der Funkenstrecke, die sich als „wirksamste" erweist. Da kleine Capacitäten erfordert werden, so sind die Platten immer so weit voneinander entfernt, dass das zwischen ihnen liegende Stück der Glasröhren völlig isolirt.

Bei dieser Anordnung erhält man Schwingungen, die zwischen N_5, S und N_6 20000mal und öfter hin und her gehen, ehe ihre Amplituden auf den ($e =$) 2,7 Theil des Anfangswerthes herabgesunken sind. Vermehrt man die Zahl der Funken zwischen G genügend, was bei ihrer Kleinheit keine besonders reichliche Electricitätszufuhr erfordert, so kann

Digitized by Google

man den Spannungszustand zwischen N_5 und N_6 fast ununterbrochen in stetem Wechsel erhalten, weil die Dämpfung so klein ist, dass die von dem $n+1$ten Funken erregten Schwingungen bereits einsetzen, noch ehe die vom $n$ten Funken erregten Oscillationen völlig abgeklungen sind.

Für viele Zwecke ist es wichtig die Erscheinungen beim directen Stromdurchgange, bei der Anwendung ungeordneter und geordneter und wenig gedämpfter Schwingungen miteinander zu vergleichen; der im Folgenden im einzelnen beschriebene Apparat ist daher so eingerichtet, dass die entsprechenden Umschaltungen rasch hintereinander und bequem bewerkstelligt werden können.

Der ganze Apparat ist sehr compendiös und kann überall leicht aufgestellt werden. Aus diesem Grunde und wegen der Uebersichtlichkeit seiner Theile eignet er sich sehr gut zur Demonstration aller mit electrischen Schwingungen angestellten Versuche. Da alles so abgeglichen ist, dass die Wirksamkeit der Schwingungen ein Maximum ist, so bedarf man dazu nur kleiner Hilfsmittel. Schon eine einplattige kleine Influenzmaschine genügt zur Anregung, wenn auch die Erscheinungen mit einer mehrplattigen Maschine viel glänzender ausfallen. Ein mittelgrosses Inductorium gibt schon gute Leuchterscheinungen, wenn sich dasselbe im allgemeinen auch weniger hierzu eignet wie die Influenzmaschine, weil bei ihm die Electricitätszufuhr nicht regelmässig genug zu sein pflegt.

Im Folgenden lasse ich zunächst eine eingehendere Beschreibung des Apparates folgen, wie er nach sehr vielen Versuchen und Abänderungen schliesslich gestaltet wurde, und führe dann einige Anwendungen an, welche derselbe gestattet, sowie die Resultate einiger Messungen über die Oekonomie der mit demselben erzielten Leuchterscheinungen. Diese Anwendungen sollen nur als Beispiele, die Messungen als vorläufige Resultate gelten. Dennoch dürften dieselben es als wichtig erscheinen lassen eine derartige Anordnung neben dem Inductorium, der Influenzmaschine und der hochgespannten Wechselstrommaschine gewissermaassen als selbstständigen Apparat zur electrischen Anregung für weitere Studien auf

Digitized by Google

diesem auch praktisch so wichtigen Gebiete jeder Zeit im Laboratorium zur Verfügung zu haben.[1])

Apparat.

Das 20 cm breite, 70 cm lange Grundbrett *A* Fig. 2 trägt die beiden verticalen Holzsäulen B_1 und B_2. Auf diesem Gestell sind die folgenden Theile befestigt:

1. *Die Funkenstrecke.* Dieselbe ist in dem Holzkasten *C* eingeschlossen, der in Fig. 2 von vorn, in Fig. 2a von oben gesehen abgebildet ist. Die beiden Messingkugeln D_1 und D_2 (3 cm Durchmesser) sind an die Hartgummistäbe E_1 und E_2 angeschraubt, welche sich in den Messinghülsen F_1 und F_2 hin- uud herschieben lassen. Diese sind durch Flantschen an der vorderen und hinteren Kastenwand so befestigt, dass die Stabaxen etwas ausserhalb der Mittellinie stehen; dann können durch Drehen der Kugeln während des Versuches immer neue Stellen ihrer Oberfläche an die Funkenstrecke *G* gebracht werden, und ein Reinigen ist erst nach längerer Zeit nöthig. Von beiden Seiten her treten die isolirten Drähte H_1 und H_2 ein, welche innerhalb des Kastens zu Spiralen aufgewunden sind, sodass die Kugeln genügende Beweglichkeit haben. Der Holzdeckel *I* ist mit Filz gefüttert. Man schliesst die Funkenstrecke in einen Kasten ein, damit das bei den Beobachtungen störende Funkenlicht abgehalten und das Geräusch der Funken gedämpft wird; das namentlich bei längeren Arbeiten unangenehm werdende Ozon wird gleichfalls abgehalten. Um den letztgenannten Zweck noch vollkommener zu erreichen, tränkt man den Filzüberzug mit Leinöl und legt mit Leinöl durchtränkte Lappen oder Pappstückchen in den Kasten *C*. Der Kasten kann leicht auch flüssigkeitsdicht (z. B. durch Ausgiessen mit Schellack) gemacht werden, sodass man die Funken statt in Luft etwa in Paraffinöl überspringen lassen kann, was aber bei den unten angegebenen Versuchen nicht nöthig ist.

Durch Schieben an den Hartgummistäben E_1 und E_2 kann die Grösse der Funkenstrecke zwischen D_1 und D_2 nach dem Gehör (Funkenzahl) vollkommen genau genug regulirt werden.

1) Der von mir benutzte Apparat wurde von Hrn. Universitätsmechaniker Böhner in Erlangen angefertigt; der complette Apparat stellt sich auf ca. 50 Mark.

Digitized by Google

2. *Der primäre Condensator.* Derselbe besteht aus den vier kreisförmigen ebenen Blechplatten N_1, N_2, N_3, N_4 (30 cm Durchmesser), welche an dem Rande umgebogen sind und die mittels der anfgeschlitzten federnden Blechhülsen n_1, n_2, n_3, n_4 auf dem Glasrohre O parallel mit sich selbst hin- und hergeschoben werden können; dabei hindern die vor die entsprechenden Durchbohrungen in B_1 und B_2 vorfallenden Bleche o_1 und o_2 das Glasrohr O am Herausgleiten. Damit man beim Verschieben nicht die Platten selbst ableitend zu berühren braucht, tragen dieselben kleine in aufgelöthete Hülsen eingekittete Glasgriffe g_1, g_2, g_3, g_4.

In den an den Hülsen n_2 und n_3 befestigten Klemmschrauben P_1 und P_2 werden die gut isolirten, von der Electricitätsquelle kommenden Drähte Q_1 und Q_2 festgeklemmt; an denselben Hülsen n_2 und n_3 sind ferner die schon erwähnten Drähte H_1 und H_2 angelötet, welche nach der Funkenstrecke G führen, und ausserdem die Drähte M_1 und M_2. Diese, sowie die von den Hülsen n_1 und n_4 ausgehenden Drähte R_1 und R_2 gehen zu dem

3. *Umschalter K,* ein von dem Brette L getragener Paraffinklotz in den 6 mit Quecksilber gefüllte Näpfchen eingetieft sind. In Figur 2b ist dieser Umschalter, von oben gesehen, abgebildet; die Näpfchen desselben sind mit denselben Buchstaben bezeichnet, welche die in sie mündenden Drähte in Fig. 2 haben. Auf diesen Klotz werden die weiter unten zu beschreibenden Apparattheile gesetzt. Der denselben umgebende Holzrand l verhindert das Vergiessen von Quecksilber, welches bei k erforderlichen Falles abgelassen werden kann.

Von den Näpfchen U_1 und U_2 in Fig. 2a aus führen die Drähte U_1 und U_2 in Fig. 2 nach oben zu dem

4. *secundären Condensator.* Derselbe besteht aus den Platten N_5 und N_6, die den Platten $N_1 \ldots N_4$ gleichen und wie diese senkrecht an federnde Blechhülsen n_5 und n_6 angelöthet sind. Diese lassen sich auf dem Glasrohre V mittels der Glasgriffe g_5 und g_6 verschieben; v_1 und v_2 verhindern dabei das Herausgleiten der Röhre V.

An den Klemmschrauben W_1 und W_2 werden Drähte angeschraubt, welche zu denjenigen Punkten hinführen, wo man die electrischen Schwingungen wirken lassen will.

Digitized by Google

Man kann hier verschiedene Electricitätsbewegungen abnehmen, je nachdem welchen von den in Fig. 3 abgebildeten Apparattheilen man auf den Umschalter K in Fig. 2 aufsetzt, und zwar

a) *den directen Strom der Electricitätsquelle.* In dem Brettchen T Fig. 3a sind die vier an beiden Enden amalgamirten Kupferstifte m_1, m_2, u_1, u_2 befestigt, die auf beiden Seiten herausragen. Sie sind wie in der Figur angedeutet miteinander leitend verbunden. Legt man das Brettchen auf den Umschalter K Fig. 2b in der Stellung, wie sie Fig. 3a angiebt, so sind die Klemmschrauben W_1 und W_2 offenbar direct an die Electricitätsquelle angeschlossen, und der Strom derselben geht, wenn die Kugeln D_1 und D_2 genügend weit voneinander zurückgezogen werden, über Q_1, P_1, M_1, m_1, U_1 nach W_1 und analog für W_2. Wird das Brettchen um die Axe m_1, m_2 gedreht und umgekehrt aufgelegt, so geht der Strom den Weg Q_1, P_1, M_1, m_1, U_2 nach W_2 und analog für W_1, der Strom ist also *commutirt*;

b) *ungeordnete, rasch gedämpfte Schwingungen.* In das Brettchen T Fig. 3b sind vier Stifte r_1, r_2, u_1, u_2, eingeschlagen, welche in die entsprechenden Näpfchen in K Fig. 2b passen und oberhalb T in der aus Fig. 3b ersichtlichen Weise paarweise mit einander verbunden sind. Setzt man dieses Brettchen auf K, so sind die äusseren Platten des primären Condensators direct an die des secundären angeschlossen; die Leitungsbahn hat nur eine geringe Selbstinduction. Die Schwingungen sind ungeordnet und rasch gedämpft, die Entladungserscheinungen zeigen noch eine gewisse Einseitigkeit. Dieser Fall entspricht der Lecher'schen Anordnung *ohne* Brücke;

c) *geordnete, lang andauernde Schwingungen* und zwar:

α) von *bestimmter Schwingungszahl.* Das Brettchen T Fig. 3c trägt die Doppelspirale S. Dieselbe ist auf Holz gewickelt; die eine Spirale endet in den Stiften r_1 und r_2 und schliesst den primären Kreis N_1, R_1, R_2, N_4; die andere ihr völlig gleiche Spirale endet in den Stiften u_1 und u_2 und schliesst den secundären Kreis N_5, U_1, U_2, N_6. Zu dem Apparate gehören mehrere derartige aufeinander gewickelte, gleiche Spiralen; jede ist auf einem besonderen Brett befestigt,

Digitized by Google

durch Vertauschen der einen mit der anderen kann man die Bedingungen der Erregung auch in diesem Falle rasch hintereinander ändern. Bei einer längeren Doppelspirale ist nicht nur die Selbstinduction in jedem einzelnen Kreise grösser, sondern auch die wechselseitige Induction der beiden Kreise aufeinander. Durch Vertauschen einer kürzeren Spirale mit einer längeren vergrössert man also nicht nur die Wellenlänge der Schwingungen, sondern man erhöht auch die Ladungspotentiale an den Platten des Condensators. Verbindet man mit einer Platte dauernd ein Electrometer (ich verwendete ein absolutes Electrometer von Hartmann und Braun), so kann man durch Verkleinerung der Funkenstrecke das Potential auf die alte Höhe und durch Regulirung der Electricitätszufuhr auch die Funkenzahl auf den alten Werth bringen, so dass man thatsächlich nichts als die Schwingungszahl der erregenden Electricitätsbewegung ändert.

Am besten stellt man sich einen ganzen Satz von solchen Spiralen her, welcher eine Grundschwingung mit verschiedenen harmonischen Oberschwingungen (am besten 1. und 2. Octave) gibt. Eine Spirale von je 60 Windungen (also 120 Windungen im ganzen) und ca. 17 Mikrohenrys (17 120 cm E.M. $= 1{,}7 \times 10^{-5}$ Erdquadranten) Inductanz ergab sehr gute Resultate. Sie gab bei den von mir verwendeten Dimensionen bei 11 cm E.S.Cap.E. $= 1{,}1 \cdot 10^{-5}$ Mikrofarad des secundären Condensators etwa eine Schwingungsdauer von $1{,}4 \times 10^{-7}$ Sec. oder eine Wellenlänge von ca. 42 m und eine Schwingungszahl $n \approx 7\,000\,000$. Das logarithmische Decrement der Schwingung im secundären Kreise war etwa 5×10^{-4}. Durch eine Spirale von je 140 Windungen ging bei meiner Anordnung schon fast nichts mehr von der Electricitätsbewegung hindurch (die Impedanz $= \sqrt{R^2 + 4\pi^2 n^2 L^2}$ war schon zu gross vgl. o. p. 146). Die Länge des secundären Kreises ist am vortheilhaftesten gerade gleich einer halben Wellenlänge der Schwingung, weil dann beim Maximum der Ladung einer Platte die Potentialdifferenz beider Platten gerade die grösstmögliche ist;

β) geordnete Schwingungen von stetig variabler Schwingungszahl. In die Näpfchen U_1, U_2, R_1, R_2 Fig. 2b tauchen Stifte, welche paarweise mit den Enden je einer langen Spirale verbunden sind. Diese Spiralen sind an der unteren Seite eines horizon-

Digitized by Google

talen Trägers am einen Ende befestigt. Das andere ist an einem schweren Holzklotz befestigt, welcher durch einen Schnurlauf gehoben oder gesenkt werden kann. Zur Führung dient ein langes Glasrohr, über welches die Spiralen gewickelt sind. Durch Heben oder Senken werden die Spiralen verkürzt oder gereckt; nach bekannten Formeln berechnet man die Inductanz und die Schwingungsdauer. Die Wirkung der veränderten wechselseitigen Induction wird wie bei α) compensirt. Man hat hier ein Mittel die Frequenz der wirkenden Schwingungen stetig zu verändern. —

Anwendungen.

Von den zahlreichen Anwendungen, welche die durch den beschriebenen Apparat gelieferten schwach gedämpften und daher lang anhaltenden regelmässigen Hochfrequenzströme gestatten, möge im Folgenden nur auf wenige Erscheinungsgebiete hingewiesen sein, auf denen sich die Anwendung solcher Ströme schon bewährt hat.

a) *Gasentladungen.* Zunächst kann man mittels des Apparates alle jene Erscheinungen in verdünnten Gasräumen hervorrufen, welche unter dem Einflusse electrischer Oscillationen mit der Lecher'schen Brückenanordnung, mit sich entladenden Leydner Flaschen, und mit den Tesla'schen oder d'Arsonval'schen Anordnungen erhalten wurden. Insbesondere können jene Versuche bequem damit angestellt werden, welche Hr. E. Wiedemann und ich selbst in einer Reihe von Arbeiten in den letzten drei Jahren veröffentlicht haben (vgl. o. p. 144). Der daselbst als Endcondensator bezeichnete Condensator ist identisch mit dem „secundären" Condensator N_5 N_6 Fig. 1 und 2 hier. Sehr schön zeigt sich z. B. auch hier die wichtige, von uns schon 1892 hervorgehobene Thatsache, dass bei allen zwischen oder an die Condensatorplatten N_5 und N_6 gebrachten Entladungsgefässen mit oder ohne Electroden bei Anwendung geordneter Schwingungen die gewöhnlich nur an der Kathode bemerkbaren Glimmlichterscheinungen und Dunkelräume *beiderseitig* auftreten.[1]) Da hier viele, einander vollkommen analoge

1) E. Wiedemann u. H. Ebert, Sitzungsber. der Phys.-Med. Soc. Erlangen. **24.** p. 263 ff. 1892; vgl. auch F. Himstedt, Wied. Ann. **52.** p. 473, namentlich p. 479. 1894.

Digitized by Google

electrische Erregungen abwechselnd in beiden Richtungen auf das Gas einwirken, so war eine Uebereinanderlagerung von Anoden- und Kathodenerscheinung zu erwarten. Dass nur die Kathodenerscheinung zu Stande kommt, stützt die auch durch andere Beobachtungen nahegelegte Vermuthung, dass dieselbe „dauernden Bewegungsformen" im Aether entspricht. Die Art, wie sich hier die Kathode ausbildet, stellt ferner wichtige Anhaltspunkte für eine weiter gehende Klärung der Deutungsversuche dieser Phänomene in Aussicht. In den genannten Arbeiten haben wir an verschiedenen Stellen weiter genauer ausgeführt, warum diese Art der Erzeugung der Gasentladungen durch direct zugeführte electrische Oscillationen tiefer in das Verständniss des Mechanismus der Entladungserscheinungen überhaupt einzuführen verspricht, als die bisherigen Methoden.

b) *Spectralerscheinungen.* Die directe Erregung eines verdünnten Gases durch electrische Schwingungen, die von aussen zugeführt werden, gibt ein Mittel an die Hand, dasselbe unter genau angebbaren Versuchsbedingungen zum Leuchten zu bringen, was sonst nicht in diesem Grade möglich ist. Denn bei den gewöhnlichen Anordnungen, bei denen man einen Strom durch Elektroden zuführt, sind die Entladungsbedingungen vom Gase selbst, namentlich dessen Druck abhängig. Hier sind es wohl auch electrische Schwingungen, welche das Leuchten wesentlich bedingen, aber Schwingungen, die erst im Rohre selbst sich ausbilden und deren bestimmende Grössen in zunächst gar nicht zu übersehender Weise, von allen möglichen Nebenfactoren, Capacität der Maschine oder des Inductoriums, Selbstinduction und Widerstand der Leitungsbahnen u. s. w. abhängen. Erzeugen wir die electrischen Bewegungen unabhängig vom Entladungsrohre, so kann man die Leuchtbedingungen, etwa die bewegten Electricitätsmengen, Spannungen, Rhythmus der Erregungen in ganz systematischer Weise abändern, ohne dass sich mit der Aenderung einer von den bestimmenden Grössen gleichzeitig eine oder mehrere andere mit änderten. Erst hierdurch scheint es mir möglich zu werden, den Einfluss der verschiedenen das Aussehen der Spectra ganz im allgemeinen und einzelner Linien im speciellen bestimmenden Momente zu trennen. Um nur ein Beispiel hervorzuheben mag erwähnt werden, dass augenscheinlich

Digitized by Google

schon der Rhythmus der Erregungen, also lediglich die Oscillationsdauer gewisse Verschiedenheiten in den Spectren bedingt. Vergleicht man die Helligkeitsverhältnisse der verschiedenen Linien oder Banden eines Gases, welches auf gewöhnliche Weise, etwa durch die Entladungen eines Inductoriums zum Leuchten gebracht wird, mit den Helligkeitsverhältnissen bei der hier angegebenen Art der Erregung, so erkennt man bei demselben Gase schon auffallende Unterschiede; gewisse Linien die dort heller sind, sind hier weniger hell. Aber auch wenn man durch Aenderung der Selbstinduction durch Anwendung anderer Spiralen (p. 152) oder Ausziehen der Spiralen (p. 153) nichts als die Schwingungszahl der erregenden Oscillationen ändert, werden die relativen Helligkeitsverhältnisse im Spectrum andere. Es scheint, als ob die kurzwelligen Lichtschwingungen in um so stärkerem Maasse erregt werden, je rascher die electrischen Erregungen selbst aufeinander folgen. Eine Linie kann ferner viel heller bei einer Art der Erregung sein als bei einer anderen; der Grund ist nicht eine andere Temperatur u. s. w., sondern nur der, dass sie für die eine Art der Erregung eine harmonische Oberschwingung darstellt, für die andere nicht, also auf eine Schwingungsart besser anspricht, als auf eine andere. Die weitere Verfolgung gerade dieser Eigenthümlichkeiten in den Spectralerscheinungen dürfte namentlich für die *astrophysikalischen* Anwendungen von Bedeutung sein; denn die Spectographie himmlischer Objecte lehrt uns immer neue, auffallende Beispiele solcher Wechsel in der Ausbildung und Deutlichkeit einzelner Spectrallinien kennen; ihre physikalische Deutung erfordert, dass wir erst untersuchen, wie jene Hülfsmittel wirken, welche wir zur Nachahmung dieser Spectren im Laboratorium verwenden. Dass bei den fast ausschliesslich verwendeten electrischen Hülfsmitteln, namentlich dem Voltabogen und der Flaschenentladung, die durch Selbstinduction und Capacität bestimmte Schwingungsdauer des electrischen Systems dabei eine hervorragende Rolle spielt, ist bisher wohl kaum beachtet worden. Eine oft beobachtete andere Erscheinung dürfte hierdurch ebenfalls ihre Erklärung finden, die nämlich, dass die einzelnen Partialentladungen des Inductoriums bei demselben Gase verschiedene Spectra ergeben, wie schon ihre

Digitized by Google

verschiedene Farbe andeutet. Sie entsprechen Entladungen aus verschiedenen Tiefen der Spirale des Inductoriums, für die folglich sehr verschiedene Werthe der Capacität wie namentlich der Selbstinduction bestimmend sind. Wir werden über den Einfluss von Temperatur, Druck etc. auf die Ausbildung der einzelnen Theile eines Spectrums erst dann befriedigende Antworten erhalten, wenn wir Vorfragen, wie die erwähnte über den Einfluss der Schwingungsdauer, erledigt haben. Wenn wir aber das Leuchten im Voltabogen oder durch Flaschenfunken erzeugen, so wenden wir viel zu complicirte Erscheinungsgruppen schon zur Erregung an, um hoffen zu dürfen, von dieser Seite aus in den Mechanismus der Leuchterregung selbst klare Einblicke zu erhalten. Unser Apparat hat den Vorzug, dass er die denkbar einfachsten, dabei in jedem Factor controllirbaren Erregungsbedingungen liefert.

Hierzu gesellt sich ein anderer wesentlicher Vorteil: Wie schon angedeutet, brauchen die erregenden Schwingungen um so kleinere Energiemengen zu enthalten, je regelmässiger sie sind und je länger sie ungestört andauern. Mit hundertsteln von Secundenergs kann man hier schon erhebliche Strahlungseffecte erzielen. Darum erhöht sich aber auch die *Temperatur* der leuchtenden Gase nur unmerklich. Man kann daher hier die Emissionsspectra von Körpern untersuchen, die sonst der spectralanalytischen Untersuchung, so weit sie an die Emissionsspectra anknüpft, unzugänglich sind, weil die Körper zerfallen, wenn grössere electrische Energieen wirken und damit grössere Erwärmungen eintreten. Zur Anwendung des Apparates bei Spectraluntersuchungen verwendet man am besten die folgende Anordnung (Fig. 4). Man schliesst die Gase oder Dämpfe in lange und möglichst weite Röhren *RR* ein. Wählt man zu enge Röhren, so sprechen die Röhren schwer an; man muss sie dann wenigstens mit weiteren Teilen verbinden, von denen aus sich die Lichtsäule auch in die engeren Teile hinein zieht. An den Enden sind die Ränder der Röhre *R* umgebogen, und hier sind Spiegelglasplatten mittels Siegellack aufgekittet. b_1 und b_2 in Fig. 4 sind schmale Stanniolbelege, um welche Drähte mit Oesen laufen, in welche die Zuleitungsdrähte vom secundären Condensator des Erregungsapparates eingehängt werden. Da im

Digitized by Google

Innern der evacuirten Räume dort, wo aussen die die Oscillationen heranführenden Metalle anliegen, Glimmlichtstrahlen auftreten, so ist die Röhre unter den Belegen kugelförmig erweitert, damit sich das diesen Strahlen eigenthümliche Licht nicht dem übrigen, zu untersuchenden Lichte beimischt. Das Rohr P_2 führt zur Pumpe; P_1 trägt Vorrichtungen, welche zur Einbringung der Substanz dienen.

Ich habe z. B. die Emissionsbandenspectra der unzersetzten *Brom-* und *Jod*molecüle auf die hier angegebene Weise sehr gut erhalten; aber namentlich bei der Untersuchung *organischer Körper* dürfte die Methode von Wichtigkeit sein.

Damit die Joddämpfe nicht die Quecksilberluftpumpe verunreinigen und um genau die in das Rohr zu lassende Dampfmenge reguliren zu können, schmilzt man die Substanz in kleine Röhrchen r ein. Diese bringt man zusammen mit einigen an den Enden gerundeten Stücken s eines Glasstabes in die Kugel K, welche mittels des Schliffes S an das Hahnstück P_1 angesetzt wird. Zunächst wird alles völlig ausgepumpt, dann P_1 und P_2 geschlossen, und das Röhrchen r durch Schütteln zertrümmert. Indem man nun die Kugel K in eine Kältemischung setzt oder sie erwärmt, kann man jede beliebige Dampfmenge durch P_1 in das Rohr eintreten lassen. Beim Brom setzt man an das Schliffstück S bei d das capillare Hahnstück Fig. 4 a) an. Der untere Theil, sowie ein Theil der Hahndurchbohrung ist ausgegossen (z. B. mit Paraffin). In den freien Raum O der Durchbohrung wird die Substanz eingebracht, von der man dann selbst sehr kleine Mengen zunächst in den Raum von O bis P_1, dann von hier aus durch P_1 in das Rohr R bringen kann.

Das *Jod*emissionsbandenspectrum ist durch ein im Roth, Orange und Gelb sich ausbreitendes sehr helles Band ausgezeichnet, welches aus lauter feinen Linien, wie das Absorptionsspectrum besteht. Auf dieses Band folgt ein gegen dasselbe stark contrastirender dunkler Raum, in dem sich nur zwei isolirte kräftige Linien auffallend hervorheben; im Blau folgt dann ein weiteres, aus mehreren Theilen bestehendes und sich im Indigo allmählich verlierendes Band.

Das *Brom*spectrum ist gleichfalls ein ganz typisches, prächtiges Bandenspectrum, welches aus einer grossen Reihe ein-

Digitized by Google

ander sehr ähnlich sehender, vom Roth bis in das Blau sich erstreckender Einzelbanden besteht. [1])

c) *Luminescenzerscheinungen.* In den oben erwähnten Arbeiten von E. Wiedemann und mir ist schon darauf aufmerksam gemacht worden, dass die regelmässigen, schwach gedämpften electrischen Schwingungen eine ganz besondere Fähigkeit besitzen, Kathodenstrahlen von grosser Intensität zu erregen, denen eine im Vergleich zur aufgewandten Energie auffallend grosse Fähigkeit Fluorescenz oder Phosphorescenz, allgemein gesprochen, Luminescenz hervorzurufen eigen ist. [2])

Selbst bei sehr kleinen erregenden Funken und Energiemengen am secundären Condensator erreichen diese Kathodenwirkungen, wenn alles gut abgestimmt ist, eine Intensität. welche mit der bei der Anwendung sehr grosser Inductorien erzielten vollkommen vergleichbar ist. Setzt man diesen Strahlen einen geeigneten phosphorescirenden Leuchtkörper aus, so gibt derselbe eine erhebliche Lichtemission. Selbst bei der Anwendung kräftiger Wechselströme erhitzt sich der Körper fast gar nicht. [3]) Man erhält so eine Lampe, welche fast nur sichtbare Strahlen aussendet ohne Wärmeentwickelung, dementsprechend ist auch die Energie, welche die Lampe verbraucht, eine enorm geringe.

---

1) Vgl. E. Goldstein, Verhandl. d. physikal. Gesellsch. zu Berlin. p. 38—41. 1888; Beibl. **14.** p. 616. 1890.

2) Vgl. H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. **50.** p. 252. 1893.

3) Durch das liebenswürdige Entgegenkommen der Direction der Electricitäts-Actien-Gesellschaft zu Nürnberg, vormals Schuckert & Co. wurde ich in den Stand gesetzt, die mit dem hier beschriebenen Apparate erzielten Leuchterscheinungen mit denen zu vergleichen, wie sie bei Anwendung sehr grosser Hilfsmittel erhalten werden, und die Versuche über das Leuchten der Gase und das Auftreten von Luminescenzerscheinungen mit hochgespannten Wechselströmen zu wiederholen. Die genannte Direction stellte mir ihr Wechselstromlaboratorium zur Verfügung. Die meist benutzte Wechselstrommaschine hatte eine normale Leistung von 7 P. S. und arbeitete mit 100 Polwechseln pro Secunde; der Transformator (Doppel-*E*-Type) hatte ein Uebersetzungsverhältniss von 1 : 250. Die Condensatoren bestanden aus beiderseitig mit Stanniolbelegen versehenen dicken Hartgummitafeln; Spannungen bis zu 60000 Volt wurden verwendet. Ich bin der genannten Direction sowie den Hrn. Ingenieuren Friese, Hummel und Möllinger für das Interesse, welches sie den Versuchen entgegenbrachten, zu grossem Danke verpflichtet.

Eine einfache, aber sehr ökonomische „Luminescenzlampe" erhält man z. B., wenn man in die Glaskugel *A* Fig. 5 die unten geschlossene Glasröhre *B* einschmilzt, welche oben eine gepresste Pasta von Leuchtfarbe *C* trägt, das Ganze sehr weit auspumpt und dann bei *D* abschmilzt. Die Leuchtfarben lassen sich in der Pastillenpresse zu haltbaren Platten pressen, welche durch einen um ihren Rand gelegten Draht leicht auf dem Glasrohre *B* befestigt werden können. Auf die Glaskugel *A* sind aussen die Stanniolringe E_1 und E_2 aufgekittet, welche die Häkchen H_1 und H_2 tragen, in welche die die Schwingungen zuführenden Drähte eingehängt werden. Das Ganze steht auf dem Holzfusse *F*. Wenn electrische Oscillationen die Belege E_1 und E_2 treffen, so bilden sich an der Innenwand lebhafte Kathodenstrahlen aus, welche senkrecht zur Glaswand stehen, und an sich fast unsichtbar sind. Auf der Oberfläche des Leuchtkörpers aber, nach der sie von allen Seiten her convergiren, rufen sie ein überaus lebhaftes Luminescenzlicht hervor, welches durch die von Belegen freien Calotten K_1 und K_2 der Glaskugel ungehindert austritt. Man erhält nach diesen Richtungen hin Leuchteffecte, welche schon bei minimalem Energieaufwande völlig mit dem der Amylacetatlampe vergleichbar sind.

Sehr geeignet zeigte sich ein von der Fabrik Th. Schuchardt in Görlitz bezogenes Präparat, welches die Bezeichnung „Grünblaue Leuchtfarbe" trägt. Das Kathodolumineszenzlicht besteht, wie man im rotirenden Spiegel sieht, aus einem sehr schnell abklingenden grünblauen Strahlenbereich und aus lange anhaltendem gelben Licht (dieses Verhalten deutet darauf hin, dass man ein Gemisch vor sich hat; in der That erkennt man auch auf der Leuchtfläche selbst ein Gemisch von grün und von gelb luminescirenden Punkten). Es dürfte gewiss gelingen, den gelb luminescirenden Körper mit seinem langandauernden Phosphorescenzlicht zu isoliren; dann würde man eine Lampe erhalten, deren Licht sehr nahe dem unserer gewöhnlichen Gas- oder Petroleumlampen gleicht, während das Licht des Gemisches noch einen etwas zu grünlichen Ton hat.

Um ein Urtheil über die Oekonomie dieser Leuchtprocesse, die eine überaus grosse ist, zu erhalten, habe ich eine Reihe von

Digitized by Google

Messungen angestellt; es würde indess hier zu weit führen, die Einzelheiten derselben mitzutheilen. Ich lasse daher nur einige Bemerkungen über die ermittelten Resultate folgen und behalte mir vor bei anderer Gelegenheit eingehender auf diese Fragen einzugehen.

Die Helligkeiten wurden mittels des Spectralphotometers (Glan) mit der v. Hefner-Alteneck'schen Amylacetateinheitslampe verglichen. Es ergaben sich Leuchteffecte von 1/30 bis 1/40 Amyl-Einheiten. Bei der Bestimmung der gleichzeitig consumirten electrischen Energie stiessen directe Messungsmethoden bei diesen Hochfrequenzströmen auf auch schon von anderer Seite hervorgehobene Schwierigkeiten; da es sich zunächst nur um Feststellung der Grössenordnung handelte, wurde diese Energie berechnet.

Aus der Capacität des Endcondensators und dem (effectiven) Potential ergab sich die Energiemenge, welche auf dem secundären Condensator während jeder Einzelentladung vorhanden ist, mit Rücksicht auf die Dämpfung hinreichend genau. Wir machen ferner die für uns ungünstigste Annahme, dass die angehängte „Luminescenzlampe" allein diese ganze Energiemenge aufbraucht. Dass das nicht der Fall ist, sehen wir, wenn wir eine andere Lampe oder eine einfache evacuirte Röhre daneben anlegen; dieselbe leuchtet dann auch noch, und die Helligkeit der ersten Lampe wird nur wenig geschwächt. Man findet also auf diese Weise eine obere Grenze des Energiewerthes, die wirklich verbrauchte electrische Energie ist jedenfalls noch viel geringer. Trotzdem zeigt sich, dass man auf diesem Wege bequem hellleuchtende Lampen construiren kann, welche *nur Milliontel Watt* verbrauchen. Diesem entsprechend ist auch die Oekonomie der Lampen eine sehr vortheilhafte. Vergleicht man die Helligkeit dieser Lampen im sichtbaren Theile mit der der Amylacetateinheitslampe und berechnet man für beide Lichtquellen den *gesammten* zu ihrer Unterhaltung nöthigen Energieverbrauch (bei der Amylacetatlampe verwendet man am besten die E. Wiedemann'schen oder die Tumlirz'schen Zahlen für die Gesammtstrahlung), so findet man, dass diese „Hochfrequenzlampe" ca. 1500 bis 2000 mal weniger Gesammtenergie zu ihrer Unterhaltung erfordert, als die genannte Einheitslampe. Der „Nutzeffect" ist hier also ein sehr grosser.

Digitized by Google

Wenn man demnach vor allem eine gute Oekonomie als ein Haupterforderniss der „Lampe der Zukunft“ betrachtet, so dürfte eine Lampe von der hier beschriebenen Beschaffenheit diesem Ziele nach dieser Richtung schon ziemlich nahe kommen. Einer praktischen Verwerthung derartiger Anordnungen stellt sich zunächst noch die Schwierigkeit entgegen, dass sich die zu verwendenden Hochfrequenzströme nicht fernleiten lassen, da schon ein geradliniges, einfaches Kupferkabel vermöge seiner Selbstinduction dem Ausgleiche so rascher Wechselströme ungeheure inductive Widerstände entgegensetzt. Indessen brauchte man nur die Transformation auf den Hochfrequenzstrom erst unmittelbar vor der Lampe vorzunehmen, um auch diese Schwierigkeit zu überwinden. Da nur Condensatoren von sehr kleiner Capacität und geringe Inductanzen erforderlich sind, könnte man einen einfachen und sehr compendiösen Apparat von der Art des oben beschriebenen leicht mit der Lampe selbst vereinigen; es ist hier aber nicht der Ort, auf diese Frage näher einzugehen.

Bei allen Anordnungen, welche nicht den oben angegebenen Bedingungen entsprechen, namentlich bei solchen, welche nicht eine hinreichende Symmetrie darbieten, ist die Oekonomie eine weit geringere.

Erlangen, Phys. Inst. der Univ., März 1894.

Digitized by Google

12. *Messungen mit Strahlen electrischer Kraft (Prisma und Beugungsgitter); von L. Zehnder.*

1. Hertz hat für seine zwei Meter hohen parabolischen Blechspiegel zum Nachweise der Brechung ein grosses Prisma von 1,5 m Höhe aus sogenanntem Hartpech, einer asphaltartigen Masse ausgeführt [1]); für den von mir in einer früheren Arbeit beschriebenen Drahtspiegel [2]) musste aber die Brechung schon mit einem halb so hohen Prisma nachweisbar sein. Ich liess also drei prismatische Holzkasten von je 120/120/60 cm Dreieckskantenlängen und 22 cm Höhe (Lichtmaasse), bei welchen alle Metalltheile (Nägel, Schrauben) vermieden waren, mit Traversasphalt ausfüllen, dem nach den Angaben des Asphalteurs $3^1/_3$ Proc. Epuré zur Vergrösserung seiner Festigkeit beigemengt wurden, stellte die drei Kasten auf einander und erhielt dadurch ein Prisma von etwa 70 cm Höhe. [3]) Wurde dieses Prisma rings mit Metallschirmen umgeben, welche jede neben dem Prisma sich ausbreitende directe Wirkung des primären auf den secundären Leiter abschnitten, so lenkte dasselbe in der Minimalstellung den nach Hertz erzeugten Strahl electrischer Kraft um 30—40° ab; die Intensität des Strahles war aber nach seinem Hindurchtreten durch das Prisma ziemlich stark vermindert. Dieser gebrochene Strahl liess sich noch weiter behandeln: reflectiren durch ein Drahtgitter, durch einen in seine Mittellinie sich stellenden Menschen etc. Entfernte ich der Reihe nach die einzelnen Metallschirme, so wurde dadurch der Ablenkungswinkel des gebrochenen Strahles stark beeinflusst. Insbesondere zeigte sich sofort eine directe Fortpflanzung des Strahles, am Prisma vorbei, nach der Richtung der Parabelaxe des Primärspiegels hin, sobald die *über* und *unter* dem Prisma befindlichen Schirme entfernt worden

1) Hertz, Wied. Ann. **36.** p. 779. 1889.

2) Zehnder, Wied. Ann. **52.** p. 54. 1894.

3) Die Dichte des Traversasphalts beträgt etwa 2,0—2,2 und ist vermuthlich wesentlich grösser als diejenige des Hartpechs.

Digitized by Google

waren, obwohl mein Prisma gleiche Höhe mit meinem Primärspiegel erhalten hatte. Ganz ohne Schirme konnte ich bei dieser Versuchsanordnung den abgelenkten Strahl überhaupt mit meinen Entladungsröhren nicht mehr nachweisen.

2. Es ergab sich ferner eine starke Abhängigkeit des Ablenkungswinkels von dem Aufstellungsorte der beiden 2 m hohen 1 m breiten Planspiegel, welche ich zu beiden Seiten des Prismas als Schirme verwendete. Wie Hertz beobachtete ich im allgemeinen nach der Methode der Minimalablenkung, stellte den einen Schirm S_1 (Fig. 1) neben die brechende Kante des Prismas, den anderen Schirm S_2 neben die Rückfläche desselben. Nun bewegte ich den mit seiner Oeffnung stets gegen die Prismenmitte gerichteten Secundärspiegel längs eines Kreisbogens hin, der um die Prismenmitte als Centrum beschrieben war,

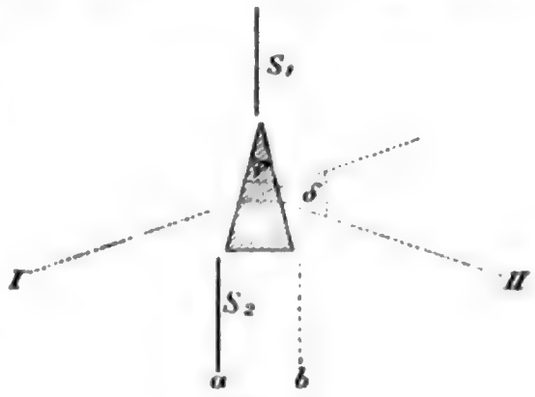


Fig. 1.

merkte mir auf jenem Kreisbogen die Stellen an, auf welchen meine Entladungsröhre beim Hineinschieben des Secundärspiegels von aussen gegen die Mitte des Strahles hin continuirlich hell zu leuchten anfing, und zwar schob ich den Spiegel abwechslungsweise von der einen und von der anderen Seite her gegen die Strahlmitte hin. So erhielt ich Grenzwerthe, zwischen welchen die gesuchte Strahlmittellinie eingeschlossen war, und der Mittelwerth aus zwei aufeinander folgenden zu beiden Seiten des Strahles beobachteten Grenzwerthen ergab mir jeweilen einen Ablenkungswinkel. Stand nun S_2 bei a (in der Fig. 1 ausgezogen gezeichnet), so erhielt ich Ablenkungswinkel: $\delta_1 = 31{,}6^0$; 30,9; 31,8; 30,7, während sich bei b (punktirt) andere Werthe: $\delta_2 = 40{,}1$; 39,7 ergaben, wobei jeder von diesen Werthen ein Mittelwerth aus 15 Ablenkungswinkeln ist. Jenen Unterschieden der Ablenkungswinkel δ_1 und δ_2 entspräche eine Aenderung des Brechungsexponenten von nahezu 3 Einheiten der ersten Decimale; es müssen demzufolge viel zu starke Störungen in die genannten Versuche mit eingegangen sein.

3. Um ganz unabhängig von dem Einflusse jener Blech-

Digitized by Google

schirme zu sein, führte ich einige Beobachtungen nach der Meyerstein'schen Methode aus. Zu diesem Zwecke rückte ich meinen Primärdrahtspiegel direct an das Prisma heran, so dass der Strahl electrischer Kraft senkrecht in die eine Prismenfläche eintrat. Dabei liess ich indessen den einen Rand des Primärspiegels, dessen Oeffnung der Prismenseitenfläche genau gleich war, um beinahe 17 cm über die brechende Kante vorstehen, weil bei dieser Stellung vom Secundärspiegel aus an der Rückfläche des Prismas vorbei vom Primärleiter und vom Primärspiegel nichts mehr, an der brechenden Kante vorbei nur wenige einzelne Drähte des Primärspiegels zu sehen waren. Bei einer solchen Aufstellung schien mir ein Abblenden der seitlich am Prisma vorbeigehenden Wirkungen durch Schirme nicht mehr nöthig zu sein; mit dem Entfernen jener Schirme fielen aber auch die von denselben herrührenden Störungen weg. Eine Beobachtungsreihe ergab mir folgende Ablenkungswinkel:

Tabelle I.

$\delta = 37{,}4^0$; 36,9; 37,9; 37,6; 37,2; 37,4; 36,7; 38,1;
39,0; 36,8; 36,8; 38,4; 38,7; 38,6; 38,8.
Mittel: $\delta_m = 37{,}53$.

Den brechenden Winkel φ des Prismas bestimmte ich aus den Abmessungen der Holzkisten: $\varphi = 28{,}1^0$, also wird der Brechungsexponent:

$$n = \frac{\sin(\delta_m + \varphi)}{\sin \varphi} = 1{,}935 .$$

4. Nach diesen Versuchen wandte ich mich wieder der Methode der *Minimalablenkung* zu, stellte aber die parabolischen Spiegel und das Prisma möglichst genau so auf, wie dies bei den Versuchen von Hertz selber geschehen ist.[1]) Auch bei dieser abgeänderten Anordnung liess sich dieselbe Abhängigkeit der beobachteten Ablenkungswinkel δ von dem Aufstellungsorte des Schirmes S_2 erkennen, wie zuvor. Nachträglich ausgeführte Versuche, auf die ich weiter unten (5.) eingehen werde, zeigten indessen, dass *ohne Prisma* eine Störung durch Aufleuchten der Entladungsröhre ausserhalb des directen (nach der Parabelaxe des Primärspiegels hin sich fortpflanzen-

1) Hertz, l. c. p. 780.

den) Strahles sich nur dann geltend machte, wenn der Schirm S_2 an der Stelle b (Fig. 1) sich befand, keine Störung, wenn derselbe in a aufgestellt wurde. Zwar mögen auch im letzteren Falle störende Wirkungen vorhanden gewesen sein; allein ich habe sie unter meinen Versuchsbedingungen nicht nachzuweisen vermocht. Demzufolge sind nur die der Schirmstellung a entsprechenden Ablenkungswinkel zur Berechnung des Brechungsexponenten zuzulassen, und derartige Beobachtungen habe ich nun in grösserer Anzahl ausgeführt, aus je 7 beobachteten Ablenkungswinkeln die folgenden Mittelwerthe δ_m (Tab. II) bestimmt und endlich aus diesen die zugehörigen Brechungsexponenten:

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(\delta_m + \varphi)}{\sin \frac{1}{2}\varphi}$$

berechnet:

Tabelle II.

δ_m =	28,71°	28,27	29,00	28,70	26,64	25,93	27,94	25,86	28,50
n =	1,96	1,94	1,96	1,96	1,89	1,87	1,93	1,87	1,95

wobei die fünf ersten Werthepaare aus Beobachtungen mit meinem Drahtspiegel, die vier letzten mit dem Hertz'schen Blechspiegel als Primärspiegel abgeleitet worden sind. Als Mittel aus den fünf ersten Werthen ergiebt sich: $\boldsymbol{n = 1{,}940}$, aus allen neun Werthen: $\boldsymbol{n = 1{,}926}$. Vergleichen wir diese Mittelwerthe mit dem oben nach der Meyerstein'schen Methode gefundenen Mittelwerth $n = 1{,}935$, so darf wohl aus der Uebereinstimmung der Ergebnisse der Schluss gezogen werden, bei der hier benutzten Anordnung der Schirme haben diese die Resultate der nach der Methode der Minimalablenkung ausgeführten Versuche nicht mehr wesentlich gestört. Es wird demnach der Brechungsexponent des verwendeten *Asphalts* für Strahlen electrischer Kraft, welche einer Wellenlänge von etwa 70 cm entsprechen, annähernd gleich 1,93 gesetzt werden müssen. — Hertz hat 1,69 als Brechungsexponenten für sein *Hartpech*prisma gefunden [1]), einem Ablenkungswinkel $\delta = 22^0$ entsprechend. Ob damals die seitlich vom Prisma angeordneten Blechschirme einen Einfluss auf die Hertz'schen Beobach-

1) Hertz, l. c. p. 781.

Digitized by Google

tungen haben konnten, lässt sich jetzt nicht mehr beurtheilen, weil in der betreffenden Abhandlung nicht genauer angegeben ist, wo die Schirme aufgestellt waren; auch von den in 1. erwähnten *über* und *unter* dem Prisma angeordneten Schirmen hat Hertz nichts gesagt.

5. Nachdem das Prisma aus der Umgebung seiner Schirme herausgenommen war, untersuchte ich, ob etwa *die Schirme allein* eine Ablenkung des Strahles electrischer Kraft erkennen liessen, und in der That fand ich, wie schon oben bemerkt, dass bei der betreffenden Aufstellung der Schirme zwar keine solche Ablenkung des Strahles nachzuweisen war, wenn der Schirm S_2 die Lage *a* (Fig. 1) inne hatte; befand sich aber dieser Schirm in *b*, so ergab sich — ausser der nach Entfernung des Prismas stark hervortretenden *direct* sich fortpflanzenden Wirkung — eine sehr deutliche Ablenkung. Als Ablenkungswinkel fand ich $\delta = 54^0$; ich änderte dann die gegenseitige Lage der Schirme, bestimmte jedesmal den zugehörigen Ablenkungswinkel, und überzeugte mich durch solche Versuche, dass ich es mit einer Beugungserscheinung zu thun hatte, derzufolge bei gewissen Aufstellungen der beiden Schirme deutliche gebeugte Strahlen sich erkennen liessen. Nun improvisirte ich mittels einiger Bleche ein *Beugungsgitter*, und als auch dabei das erwartete Resultat sich zeigte, stellte ich ein wirksameres Beugungsgitter zusammen, indem ich drei 0,05 cm dicke Zinkblechstreifen *s* (Fig. 2) von 200 cm Länge

Fig. 2.

und etwa 33 cm Breite zwischen den beiden bisher als Schirme verwendeten Planspiegeln S_1 und S_2 so aufhängte, dass alle Bleche in einer Ebene sich befanden und dass die Gitterbreite $b = 80$ cm betrug. Das Gitter stellte ich senkrecht zu dem aus dem Primärblechspiegel austretenden Strahl electrischer Kraft und erhielt nun mit demselben nach dem bei den Brechungsversuchen beschriebenen Beobachtungsverfahren mittels des Secundärblechspiegels die fünf ersten Ablenkungswinkel δ_m (Mittelwerthe aus je 7 Einzelbeobachtungen) der folgenden Tabelle III:

Digitized by Google

Tabelle III.

$\delta_m = 59{,}34°$	60,10	56,39	61,24	62,37	61,21	61,40
$\lambda = 68{,}9$ cm	69,2	66,7	70,0	70,9	70,0	70,1

Aus diesen mittleren Ablenkungswinkeln δ_m berechnete ich die zugehörige Wellenlänge: $\lambda = b \sin \delta_m$.

Die Werthe der Tabelle III sind bei verschiedenen Aufhängungen unter Vertauschung der nicht ganz gleich breiten und nicht völlig ebenen Blechstreifen s erhalten und stimmen infolgedessen weniger gut unter einander überein, als die je einen solchen Mittelwerth liefernden 7 Einzelbeobachtungen.[1]) Doch kommt das Gesammtmittel $\lambda_m = 69{,}40$ cm den nach der Boltzmann'schen Methode bestimmten Wellenlängen ziemlich nahe, so dass in der That die beschriebene Vorrichtung ein Beugungsgitter für Strahlen electrischer Kraft darstellt, deren Wellenlänge ungefähr 70 cm beträgt.

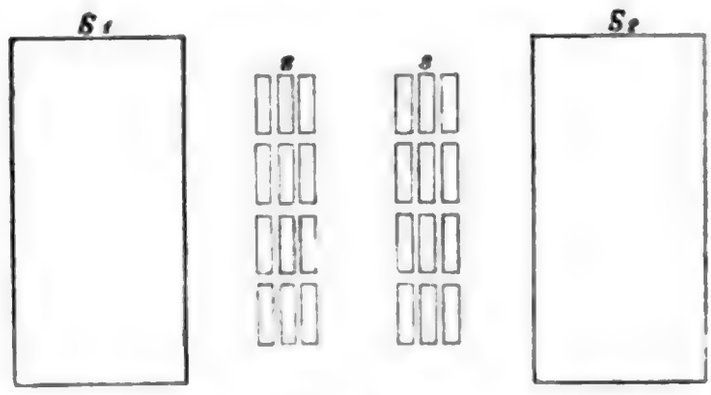


Fig. 3.

Rückte ich die Schirme S_1 und S_2 um $b = 80$ cm näher aneinander und verwendete nur noch zwei Gitterstäbe, so erhielt ich ähnliche Werthe wie mit drei Gitterstäben: die beiden letzten Werthepaare der Tab. III sind der Beleg dafür. Die dabei zur Verwendung gekommenen Gitterstäbe s waren indessen nicht, wie oben bemerkt, lange schmale Blechtafeln; vielmehr zerschnitt ich eine solche Blechtafel in 24 Streifen von 8,5 cm Breite, welche Blechstreifen annähernd die Länge der gemessenen halben Wellenlänge, nämlich $33\,^1/_3$ cm, erhielten, und welche ich hier der Kürze halber „Resonatoren" nennen will, weil sie in Resonanz mit dem Primärleiter stehen.[2]) Nun hängte ich gemäss Fig. 3 diese einzelnen Resonatoren in Reihen so neben einander, dass je 12 derselben zusammengenommen *einem* Gitterstabe s entsprachen, und mit diesem Gitter, welches

1) Vgl. die Einzelwerthe der Tabelle I.
2) Zehnder, Wied. Ann. **49.** p. 731. 1893.

Digitized by Google

selbst wieder in Resonanz mit dem Primärleiter stand, erhielt ich nach meiner Ansicht reinere und stärkere Wirkungen.

6. Weil ich bei den Brechungsversuchen einen starken Einfluss in der Nähe stehender Leiter, in Folge der durch dieselben hervorgerufenen Beugungserscheinungen, erkannt hatte, führte ich nach der Boltzmann'schen Methode[1]) noch einige sorgfältigere Wellenlängenmessungen aus, nachdem ich alle im Beobachtungsraume vorhandenen überflüssigen Leiter so gut als es möglich war entfernt hatte. Das Beobachtungsverfahren war dem bei der Brechung beschriebenen ähnlich: Zuerst suchte ich die Minima durch vorläufige Bestimmungen auf und bezeichnete diejenigen Stellungen des verschobenen Planspiegels, welche solche Minima erkennen liessen, auf dem Boden durch Kreidestriche; sodann schloss ich jedes einzelne Maximum dadurch in Grenzen ein, dass ich den zu verschiebenden Planspiegel von jedem Minimum gegen jedes Maximum so lange bewegte, bis meine Entladungsröhre continuirlich hell leuchtete; jeden so erhaltenen Grenzwerth merkte ich durch Bleistiftstriche auf dem Boden an, und zuletzt mass ich die Abstände dieser Bleistiftzeichen aus. Die Mittelwerthe aus je zwei benachbarten Grenzwerthen ergeben ein Maximum bez. ein Minimum, und die Abstände zweier benachbarter solcher Extreme sollen $\lambda/4$ gleich sein. Diese letzteren Abstände ergaben sich bei einer guten Beobachtungsreihe, bei welcher sich 13 Minima gefunden hatten, wie folgt:

Tabelle IV.

15,8; 18,0; 16,8; 17,8; 17,1; 15,5; 16,8; 17,4; 15,8; 17,5;
18,0; 15,4, 15,4; 17,8; 17,7; 16,5; 18,0; 17,0; 16,3; 16,6;
15,2; 16,6; 15,1; 16,9; 17,7.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet ergibt sich der Mittelwerth aus allen diesen Beobachtungen:

$$\frac{\lambda}{4} = 16{,}76 \pm 0{,}19.$$

Von mehreren ähnlichen Beobachtungsreihen, welche ich bei verschiedenen Primärfunkenlängen angestellt habe, will ich in der folgenden Tab. V die so gefundenen Mittelwerthe zusammenstellen. Die Primärfunkenlänge variirte ich von einem

1) Vgl. Zehnder, Wied. Ann. **49.** p. 550. 1893.

Digitized by Google

grössten Werthe an, bei welchem zum ersten Male die Interferenzerscheinungen auftraten, bis zu dem kleinsten solchen Werthe, nämlich von etwa 1,2 bis 0,15 cm, ohne indessen einen wesentlichen Einfluss der *Primärfunkenlängen* auf die Interferenzerscheinungen, insbesondere auf die Wellenlängen[1]), aus meinen Beobachtungen herauslesen zu wollen. Dagegen kann man aus diesen Beobachtungen auf etwas ungleiche Wellenlängen der im Primärleiter zu Stande kommenden einzelnen electrischen Schwingungen zu schliessen geneigt sein. Um einen solchen Einfluss hervortreten zu lassen, habe ich die Mittelwerthe der Wellenlängen λ nicht nur aus *allen* zu einer Beobachtungsreihe gehörenden Werthen, sondern auch aus einer *kleineren Zahl* derselben, geringeren Gangunterschieden entsprechend, berechnet. In den ersten Columnen der nebenstehenden Tab. V steht jeweilen die Anzahl z der zur Berechnung herangezogenen Ablesungen je einer Beobachtungsreihe, in der zweiten Columne der aus den entsprechenden Ablesungen berechnete Mittelwerth der Wellenlänge λ:

Tabelle V.

z	λ	z	λ	z	λ	z	λ	z	λ	z	λ
26	66,86	26	67,30	14	67,36	24	66,47	26	67,28	22	67,41
12	67,57	12	67,31	12	67,23	12	66,48	12	68,16	12	67,65
8	68,37	8	70,05	6	67,94	9	68,04	8	69,00	8	68,25
26	67,02	22	67,15	26	67,04	12	68,88	26	67,42	24	67,62
12	67,75	12	67,43	12	67,59	8	69,63	12	67,73	12	68,45
8	67,60	8	67,83	8	67,79	6	70,16	8	67,95	8	68,44

Bei den kleinen Gangunterschieden, 8- bez. 6 Ablesungen entsprechend, erhält man in der That grössere Wellenlängen, als bei den grössten in der betreffenden Beobachtungsreihe zur Geltung gekommenen Gangunterschieden, wie aus allen Beobachtungsreihen deutlich hervorgeht. Indessen werden, wegen der bekanntlich recht grossen Unregelmässigkeit der Hertz'schen Primärfunken, trotz der Möglichkeit, in jedem Augenblicke recht scharf einzustellen, doch die mittleren Fehler der Resultate ziemlich gross, nämlich $\pm$ 0,76 für die beste, und $\pm$ 1,56 für die schlechteste der oben in Tab. V mitgetheilten

1) Vgl. Klemenčič und Czermak, Wied. Ann. **50.** p. 174. 1893.

ganzen Beobachtungsreihen (26 bis 12 einzelnen Ablesungen entsprechend), während die mittleren Fehler für die aus den gewählten Unterabtheilungen jener Beobachtungsreihen berechneten Resultate noch grösser ausfallen würden.

Dass die Wellenlängenmittel um so mehr zunehmen, je geringere Gangunterschiede zur Berechnung derselben zugelassen werden, entspricht den Resultaten der Versuche mit den Beugungsgittern, bei welchen ein Gangunterschied von nur *einer* Wellenlänge in Betracht kommen konnte. Aus der oben mitgetheilten Tab. V erhält man nämlich folgende drei Mittelwerthe, den grössten, mittleren, kleinsten Gangunterschieden entsprechend:

Tabelle VI.

$z_m =$	23	12	8	[1]
$\lambda_m =$	67,32	67,75	68,45	[69,40]

Der zuletzt in die Tab. VI eingetragene durch Beugungsversuche erhaltene Mittelwerth: $\lambda_m = 69{,}40$ passt gut zu den drei aus den Boltzmann'schen Interferenzversuchen berechneten Werthen. Die Unterschiede der erhaltenen Zahlen sind für einen und denselben Secundärleiter, welcher vorzugsweise auf eine bestimmte Wellenlänge anspricht, auffällig genug.

7. Ganz verschiedene Wellenlängen erhält man nach den Hrn. Klemenčič und Czermak[1]) mittels der Boltzmann-'schen Anordnung, wenn man Secundärleiter von verschiedener Länge in Anwendung bringt. Mit zwei Secundärleiterhälften von je 50 cm Länge erhielt ich schon gar keine Interferenzen mehr; dagegen ergaben mir die folgenden, verschieden langen Secundärleiter von je 5 cm Breite (und 0,05 cm Dicke) nach dem früher erwähnten Beobachtungsverfahren[2]) jeweilen mehrere Maxima, aus denen sich die verschiedenen Wellenlängen berechnen liessen. In der Tab. VII stehen in der ersten Columne die Längen der Secundärleiterhälften II, in der zweiten die aufgefundenen Maxima, in der dritten die daraus berechneten Wellenlängen λ.

---

1) Klemenčič und Czermak, l. c.
2) Zehnder, Wied. Ann. 52. p. 41. 1894.

Digitized by Google

Tabelle VII.

II		Maxima						λ	λ_m
16,5	0	54,1	112,2	162,2				54,57	
	0	52,1	101,7	161,1				53,70	
	0	55,0	104,7	152,1				50,70	52,82
	C 0	—	—	—				—	
23,0	0	35,8	67,2	102,3	134,0	167,8	197,6	65,87	
	0	29,3	64,8	98,2	131,0	161,5	193,0	64,33	
	0	37,3	67,6	104,0	135,3	166,0	199,6	66,53	65,58
	C 0	34,0	65,3	100,7	130.4	161,0	192,7	64,23	
27,0	0	38,0	73,8	113,4	146,3	179,1	—	71,64	
	0	32,4	66,0	101,6	135,1	171,9	209,9	69,97	
	0	38,5	77,7	112,0	145,9	180,8	215,8	71,93	71,18
	C 0	40,6	72,5	109,4	142,4	177,2	208,4	69,47	
31,8	0	42,8	79,7	116,2	153,8	198,5		79,40	
	0	36,1	62,5	106,7	150,8	200,5		80,20	
	0	40,9	77,2	115,6	152,4	189,6		75,84	78,48
	C 0	35,7	74,9	106,1	144,3	182,8		73,12	
38,2	0	42,8	80,3	120,0	161,1	198,7		79,48	
	0	37,7	70,2	118,2	149,3	193,9		77,56	
	0	39,7	83,8	123,0	165,3	199,5		79,80	78,95
	C 0	39,4	80,2	118,2	—	—		78,80	

Mit jedem Secundärleiter führte ich je drei Beobachtungsreihen aus und bestimmte aus denselben die in der vierten Columne stehenden Gesammtmittel λ_m. Weil aber bei solchen Versuchen möglicherweise manche Einflüsse störend einwirken konnten, so z. B. die nach dem Putzen des Primärleiters mit der Zeit zunehmende Corrosion desselben, ferner die Temperaturänderungen des Primärleiters während seines Functionirens etc., machte ich zur Controle einige Tage später in umgekehrter Reihenfolge, das heisst mit dem längsten beginnend, noch mit jedem Secundärleiter eine vierte Beobachtungsreihe, die ich in die Tabelle mit aufgenommen und mit *C* bezeichnet habe; aus ähnlichen Gründen hatte ich bei jenen erstgenannten Beobachtungsreihen die Maxima so ermittelt, dass ich bald von den kleinsten Gangunterschieden anfangend zu grossen fortschritt, bald in umgekehrtem Sinne den beweglichen Planspiegel verschob.

Dass die so erhaltenen Wellenlängen mit den Secundärleiterlängen in entsprechender Weise variiren, geht aus der dritten und vierten Columne der Tab. VII auf den ersten Blick

hervor. Auch die Controlversuche lassen dieselbe Veränderlichkeit der erhaltenen Wellenlänge erkennen; die diesen Versuchen entsprechenden Wellenlängen sind indessen stets kleiner als die betreffenden λ_m der vierten Columne. Welches die Hauptursache einer solchen Verschiedenheit der zu verschiedenen Zeiten mit denselben Apparaten erhaltenen Wellenlängen ist, habe ich bis dahin noch nicht zu ergründen gesucht. — Bei dem kürzesten Secundärleiter liess sich jeweilen nur jedes zweite Maximum nachweisen, und der entsprechende Controlversuch ergab bei der betreffenden Spiegelstellung gar keine Maxima mehr. Die mit den beiden längsten Secundärleitern erhaltenen Wellenlängen unterscheiden sich kaum von einander. Uebrigens ist zu bemerken, dass bei diesen Versuchen die beiden reflectirenden Planspiegel bis auf einen Abstand von 3 Metern an die Hohlspiegel herangeschoben worden waren, weil erst bei diesen verstärkten Wirkungen mit den verschiedenen hier verwendeten Secundärleitern sich Interferenzen mittels meiner Entladungsröhren erkennen liessen; wegen dieser starken Annäherung war es auch bei dem in Resonanz mit dem Primärleiter stehenden Secundärleiter (27 cm) nicht möglich, sehr viele Maxima bei diesen Versuchen zu erhalten.

8. Der ganze Verlauf der oben mitgetheilten mit verschieden langen Secundärleitern ausgeführten Beobachtungsreihen macht auf mich den Eindruck, als wären in den zu den Secundärleitern gelangenden Strahlen electrischer Kraft verschiedene Wellenbewegungen von etwas verschiedener Wellenlänge vorhanden. Noch auffälliger als nach der dort in Anwendung gebrachten Methode scheint mir indessen der Beweis, dass aus dem Primärspiegel Wellenbewegungen verschiedener Wellenlänge ausgesandt werden, mit Hülfe des *Beugungsgitters* erbracht werden zu können.[1]) Denn tritt aus dem Primärspiegel ein Strahl electrischer Kraft aus, welchem nur eine einzige Wellenlänge zukommt, so pflanzt sich der durch mein Gitter gebeugte Strahl nur nach einer Richtung fort und in dieser Richtung müssen alle Secundärleiter am besten ansprechen, wenn sie letzteres überhaupt thun. Mit allen

1) Auch das Asphaltprisma lässt vielleicht für die electrischen Strahlen verschiedener Wellenlänge verschiedene Ablenkungswinkel erkennen.

Digitized by Google

Secundärleitern erhält man also durch Beugung denselben Ablenkungswinkel. Gehen dagegen vom Primärspiegel Wellenbewegungen verschiedener Wellenlängen aus, so wird der Strahl nach der Beugung sich ausbreiten, man erhält ein mehr oder weniger grosses „electrisches Spectrum“. Um diese Frage definitiv zu entscheiden, habe ich nach der oben p. 166 beschriebenen Methode mit den fünf verschieden langen Secundärleitern Beugungsversuche ausgeführt, in je drei Beobachtungsreihen für dieselben jedesmal sieben Ablenkungswinkel bestimmt und aus deren Mittelwerthen die zugehörigen Wellenlängen berechnet. In der Tab. VIII sind in den ersten Columnen diese Mittelwerthe δ_m der Ablenkungswinkel angegeben; über jedem solchen Werthe steht in Klammern der Bereich, in welchem die gefundenen sieben Ablenkungswinkel schwankten, das heisst die Differenz zwischen dem Maximal- und dem Minimalwerthe derselben. (In dieser Bezeichnungsweise würde also der unter 3. mitgetheilten Beobachtungsreihe der Bereich (2,3) zukommen).

Tabelle VIII.

38,2		31,8		27,0		23,0		16,5	
δ_m	λ_m	δ_m	λ_m	δ_m	λ_m	δ_m	λ_m	δ_m	λ_m
(4,6)		(4,1)		(1,4)		(2,6)			
68,56	74,46	65,71	72,91	62,44	70,92	58,50	68,26	—	—
(1,3)		(6,3)		(0,7)		(0,7)			
66,13	73,15	64,51	72,21	62,46	70,93	57,91	67,77	—	—
(2,0)		(4,5)		(2,1)		(2,2)			
64,54	72,22	63,79	71,78	62,57	71,00	57,79	67,68	—	—
		(3,6)		(3,9)		(2,3)			
		63,47	71,58	59,99	69,27	57,64	67,57	—	—
		(2,2)		(4,5)		(2,1)			
	[73,27]	62,04	70,66	61,00	69,97	56,16	66,45	—	—
		(2,4)		(3,5)		(1,8)			
		63,20	71,41	61,10	70,03	56,47	66,69	—	—
Mittel	73,28	—	71,76	—	70,35	—	67,40	—	—

In den zweiten Columnen stehen die daraus berechneten Wellenlängen. Aus den unter 7 angegebenen Gründen führte ich sodann in umgekehrter Reihenfolge der Secundärleiter mit jedem derselben zur Controle noch drei weitere Beobachtungsreihen aus, deren Resultate gleichfalls in die Tab. VIII auf-

Digitized by Google

genommen sind. Auf die letzte Zeile der Tabelle habe ich die Gesammtmittelwerthe der Wellenlängen gesetzt, wie sie den betreffenden Ablenkungswinkeln entsprechen würden.

Dass in der von meinem Primärblechspiegel ausgehenden electrischen Wellenbewegung verschiedene Wellenlängen vertreten sind, geht aus den hier mitgetheilten Versuchen mit Sicherheit hervor: die längeren Secundärleiter ergeben grössere Ablenkungswinkel als die kürzeren. Mit dem kürzesten Secundärleiter (16,5 cm) liess sich gar kein bestimmter Ablenkungswinkel für den gebeugten Strahl nachweisen, insbesondere nicht mit meinen empfindlichsten Entladungsröhren, denn diese sprachen zwar, wenn sie empfindlich genug eingestellt waren, an, dann indessen vom unabgelenkten Strahl an bis über den ganzen gebeugten Strahl hin.[1]) Ziemlich unsichere Resultate ergab bei den Controlversuchen auch der längste Secundärleiter (38,2 cm). Doch konnte ich mit nicht zu empfindlichen Entladungsröhren einige mittlere Werthe der Maximalwirkung auf diesen längsten Secundärleiter erhalten, welche sich zu zwei Gruppen vereinigen liessen, Wellenlängen von 70,88 bez. 75,66 entsprechend; das Mittel dieser beiden Zahlen [73,27] stimmt zufälligerweise genau mit dem aus obenstehender Tabelle für den betreffenden Secundärleiter berechneten Mittelwerthe 73,28 überein. Bei den Controlbeobachtungen ergaben sich übrigens wiederum etwas kleinere Wellenlängen als zuvor.

Obwohl der kürzeste Secundärleiter gar nicht, der längste nicht mehr unter allen Umständen angesprochen hat, so wäre es doch nicht statthaft, aus diesen Versuchen zu folgern, dass nur Wellenbewegungen mit Wellenlängen von etwa 67,4 bis 73,3 cm aus meinem Primärspiegel ausgesandt werden; vielmehr kommen die *Intensitätsverhältnisse* wesentlich in Betracht und es könnten demzufolge noch Wellenbewegungen viel grösserer oder viel kleinerer Wellenlänge, aber geringerer Intensität, in dem betreffenden Strahl enthalten sein. Dennoch glaube ich nicht, dass der von den Hrn. Sarasin und de la Rive ausgesprochenen Ansicht entsprechend vom Primärleiter Strahlen electrischer Kraft aller Wellenlängen ausgesandt werden, auf

1) Vgl. das ähnlich abweichende Verhalten dieses Secundärleiters bei den Boltzmann'schen Interferenzversuchen unter 7.

Digitized by Google

welche überhaupt Secundärleiter noch ansprechen.[1]) Denn der Umfang des electrischen Spectrums scheint doch kein sehr grosser zu sein; er entspricht also wohl eher der von mir früher ausführlich auseinandergesetzten Annahme von Partialentladungen.[2]) Sehr wünschenswerth wäre die Wiederholung der Versuche mit dem Beugungsgitter nach *anderen* Beobachtungsmethoden, welche für jeden Ablenkungswinkel quantitative Messungen auszuführen erlauben.

9. Anschliessend an die oben mitgetheilten Messungen möchte ich hier noch über einige weitere Beobachtungen berichten, welche ich in letzter Zeit mit Strahlen electrischer Kraft gemacht habe und welche wohl nicht ganz ohne Interesse sind. Bei solchen Versuchen lassen sich z. B. leicht noch weitere Interferenzerscheinungen nachweisen. Ich habe schon früher die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass der Secundärleiter nicht nur in der Focallinie seines parabolischen Spiegels, sondern noch an anderen Stellen *vor* dem Secundärspiegel anspricht, so nämlich, wie wenn der Secundärspiegel eine ebene reflectirende Wand wäre, vor welcher sich Knoten und Bäuche einer stehenden Wellenbewegung ausbilden.[3]) Wird nun ein Blechstreifen von ungefähr 30 cm Höhe und 5—8 cm Breite in einen solchen vor dem parabolischen Spiegel befindlichen Bauch gebracht, so erlischt die Entladungsröhre und zeigt dadurch an, dass die electrischen Schwingungen im Secundärleiter durch jenen Blechstreifen bedeutend geschwächt werden, während die Entladungsröhre wieder aufleuchtet, wenn jener Streifen in einen Knoten gestellt wird. Bei den Brechungsversuchen habe ich z. B. ein unter 5. erwähntes und als Resonator bezeichnetes Zinkblech zwischen dem im Secundärspiegel befindlichen Secundärleiter und der Prismenfläche längs der Mittellinie des Strahls verschoben und an acht Stellen — die Focallinie des Secundärspiegels inbegriffen — Maxima, an den sieben zwischenliegenden Stellen Minima der Einwirkung

1) Sarasin und de la Rive, Arch. de Genève (3) **23.** p. 113. 1890. (Résonance multiple).

2) Zehnder, Wied. Ann. **52.** p. 46. 1894.

3) Zehnder, Wied. Ann. **49.** p. 551. 1893.

Digitized by Google

dieses Resonators auf den Secundärleiter erhalten. Dabei zeigten die Abmessungen, dass die in solcher Weise bestimmten Maxima und Minima der Wirkung wiederum annähernd um Viertelwellenlängen von einander abstanden. Dieselben Erscheinungen fand ich bei der Boltzmann'schen Versuchsanordnung und zuletzt auch bei der einfachsten Gegenüberstellung der beiden parabolischen Spiegel nach Hertz, und zwar ergaben sich nicht nur vor dem secundären, sondern ebensowohl vor dem primären parabolischen Spiegel beim Verschieben jenes Resonators längs der Parabelaxe abwechselnd Verstärkungen und Schwächungen des Lichtes meiner Entladungsröhren.

Auf solchen gegenseitigen Inductionswirkungen mag wohl die Erscheinung beruhen, dass es, wie mir schon vor längerer Zeit aufgefallen war, nicht immer gleichgültig ist, wo sich der Mensch, welcher den Strahl electrischer Kraft abschneiden will, zwischen den beiden parabolischen Spiegeln hinstellt; derselbe muss vielmehr, wenn die Entladungsröhre sehr leicht anspricht[1]), ungefähr in einem der oben erwähnten Bäuche vor dem betreffenden parabolischen Spiegel sich aufstellen. — Auch bei der Boltzmann'schen Anordnung, bei welcher Primär- und Secundärspiegel unmittelbar neben einander stehen, können störende Interferenzen sich geltend machen; wenigstens scheinen mir verschiedene Anzeichen dafür zu sprechen, dass dabei Inductionswirkungen vom primären auf den secundären Hohlspiegel, auch ohne reflectirende Wand[2]), ausgeübt werden und dass schon bei einem *einzelnen* reflectirenden Planspiegel Interferenzwirkungen auf den Secundärleiter sich geltend machen, welche die Versuche bei gewissen Anordnungen derselben einigermaassen zu beeinflussen im Stande sind.

Bei Beobachtungen nach der Boltzmann'schen Versuchsanordnung war ich öfters im Stande, Interferenzen bei höheren Gangunterschieden als sonst zu erzielen bez. nachzuweisen, wenn ich die beiden Planspiegel unter stumpfem Winkel gegen einander statt parallel zu einander aufstellte, nämlich in dem Sinne geneigt, dass jeder einzelne Planspiegel mit den beiden

1) Ableitung derjenigen Hauptelectrode der Entladungsröhre, in deren unmittelbarer Nähe sich die Hertz'schen Funken bilden, zur Erde schien mir in vielen Fällen die Empfindlichkeit der Röhren zu vergrössern.

2) Vgl. Zehnder, Wied. Ann. **49.** p. 730. 1893.

Verbindungslinien seines Mittelpunktes und der Primär- bez. Secundärleitermitte ungefähr gleiche Neigungswinkel bildete.

10. Schliesslich will ich noch bemerken, dass ich den früher beschriebenen aus kleinen Resonatoren herzustellenden Primärspiegel[1]) nun wirklich ausgeführt habe, vermittels der oben erwähnten 24 Blechstreifen von 33/8 cm. Obgleich ich mich auf nur *eine* Reihe von solchen Blechstreifen und somit auf die halbe Höhe des dort beschriebenen Primärspiegels beschränkte, erhielt ich doch mit meinem Draht-Secundärspiegel[2]) Wirkungen, welche so stark waren, dass ich mit meiner empfindlichen Entladungsröhre in 8 m Abstand dieselben noch nachzuweisen vermochte; grössere Abstände zu wählen gestattete die Ausdehnung des mir zur Verfügung stehenden Raumes nicht. Wurde ein Blechstreifen nach dem anderen von diesem Primärspiegel weggenommen, nur die mittelsten 6—10 Resonatoren beibehalten, so war dennoch die Fernewirkung eine sehr intensive, und erst bei Entfernung aller jener Blechstreifen nahm dieselbe stark ab. Bei diesen Versuchen befand sich mein Primärleiter in etwa 17 cm Abstand von den nächstliegenden Punkten der parabolischen Fläche, was möglicherweise von günstigem Einflusse gewesen sein mag, weil dieser Betrag annähernd einer Viertelwellenlänge gleichkommt.

Freiburg i. B., Physikal. Inst. d. Univ. Mai 1894.

---

1) Zehnder, Wied. Ann. **52.** p. 54. 1894.

2) Ein Secundärspiegel aus etwa zwölf solchen Resonatoren, in zwei Reihen über einander, laut Fig. 10b der früheren Arbeit (Wied. Ann. **52.** p. 54. 1794), ergab gleichfalls sehr starke Wirksamkeit.

13. *Versuche zur Verminderung der Länge electrischer Wellen am Lecher'schen Drahte; von Wilhelm Donle.*

Für objective Demonstration electrischer Wellen steht wohl die von Lecher[1]) angegebene Versuchsanordnung, die Wellen längs zweier parallelen Drähte fortzuleiten und eine bewegliche Brücke so auf denselben zu verschieben, dass eine am Ende der Drähte quer übergelegte Geissler'sche Röhre ohne Electroden aufleuchtet, obenan, ist vielleicht sogar die einzig brauchbare. Die Wellen, welche man auf diese Weise mit den gewöhnlichen Erregern erhält, sind aber, wie die Durchsicht der verschiedenen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand von Lecher, Ebert und Wiedemann, Rubens, Cohn und Heerwagen und Anderen ergiebt, von sehr beträchtlicher Länge, so dass dadurch eine unbequem ausgedehnte Aufstellungsanordnung bedingt ist, insbesondere dann, wenn mehr als zwei gleichzeitig überbrückbare Knotenstellen vorhanden sein sollen. Gerade für die Constatirung des periodischen Characters der ganzen Erscheinung ist es aber von besonderem Vortheile, auf dem Lecher'schen Drahte möglichst viele gleichzeitige Ueberbrückungen zu haben, welche die Knotenstellen der vorhandenen stehenden Wellenbewegung bezeichnen.

Arons[2]) hat allerdings bereits eine äusserst elegante Anordnung für Demonstrationszwecke unter Benützung des Lecher'schen Drahtsystems, welches theilweise in eine luftleer gemachte Glasröhre eingeschlossen ist, angegeben, wobei auch halbe Wellenlängen von etwa 50 cm zur Beobachtung gelangten. Es dürfte aber vielleicht nicht jedem möglich sein, sich eine für diese Versuche geeignete Röhre zu verschaffen. Seit geraumer Zeit schon hatte ich mir daher die Aufgabe gestellt, eine Versuchsanordnung zu treffen, welche mit einfachsten Hülfsmitteln am Lecher'schen Drahte kürzere Wellen

1) Lecher, Wied. Ann. **41.** p. 850 ff. 1890.
2) Arons, Wied. Ann. **45.** p. 553. 1892.

zu erzeugen gestattet, so dass man nicht blos eine gedrängtere Aufstellung von wenigen Metern Länge treffen, sondern zugleich auch auf dieser kurzen Drahtstrecke mehrere gleichzeitig überbrückbare Knotenstellen erhalten kann.

Wenn es mir bisher auch nur geglückt ist, bis zu etwa 70 cm Entfernung der gleichzeitig auflegbaren Brücken herabzugelangen, so möchte ich doch die Veröffentlichung meiner bisherigen Versuche nicht mehr länger hinausschieben, da ich vielleicht auch mit dem bisher Erreichten manchem Fachgenossen, der die Hertz-Lecher'schen Versuche objectiv zu demonstriren hat, einen Dienst erweisen kann und weitere Versuche mit vielleicht noch günstigeren Ergebnissen wegen meiner vielen Berufsgeschäfte sich zu lange hinausziehen würden.

Zur Erzeugung electrischer Wellen verwendete ich anfangs zur Orientirung über die einschlägigen Erscheinungen einen genau nach den Angaben von Hertz [1]) gebauten Erreger mit zwei Paar quadratischen Platten von 40 cm Seitenlänge, bin aber sehr bald wegen der mir viel günstiger erscheinenden Wirkungen zu den von Blondlot [2]) angegebenen Erregern übergegangen. Letztere erachte ich auch aus einem anderen, rein äusserlichen Grunde für zweckmässiger, weil man dieselben, wie dies auch bei meinen Versuchen durchweg der Fall war, sich leichter selbst anfertigen kann.

Der Blondlot'sche Erreger besteht aus zwei, in geringer Entfernung einander gegenüber stehenden, quadratischen oder kreisförmigen, genügend steifen Metallblechen, an welche je ein halbkreisförmig oder zwei mal rechtwinklig gebogener dicker Metalldraht oder Messingrohr angelöthet ist. Die Enden der gebogenen Metalldrähte rundet man gut ab oder versieht sie mit Kugeln, zwischen denen eine kleine Funkenstrecke gelassen wird. Zufolge einer gütigen Mittheilung der Hrn. Prof. Dr. Grätz und Dr. Fomm über deren gegenwärtige Versuche, fertigte auch ich die Enden der Metalldrähte oder die Kugeln für die Funkenstrecke aus Aluminium, was sich wegen dessen geringeren Zerstäubungsvermögens in der That als äusserst

1) **Hertz, Untersuchungen** über die Ausbreitung der elektrischen Kraft. **Abhdlg. 7.** p. 116.

2) **Blondlot, Beibl. 16.** p. 451. 1892; auch Grätz, physik. Revue **1.** p. 308. 1892.

vortheilhaft erwies. Es brauchte das Aufpoliren der Drahtenden oder Kugeln an der Funkenstrecke nur in grösseren Zeiträumen vorgenommen zu werden.

An den kreisförmig oder rechteckig gebogenen primären Entladungsdraht des durch die beiden Metallplatten gebildeten Condensators wird dann ein in einen Kautschukschlauch eingezogener oder sonst möglichst sorgfältig isolirter (sekundärer) Draht von etwa 1 mm Durchmesser so angebunden, dass er sich dem dicken Entladungsdrahte des Condensators möglichst nahe anschmiegt. In der Nähe der Funkenstrecke wird dieser sekundäre Draht rechtwinklig zur Fläche, die er umzieht, abgebogen, um mit seinen Enden an die Lecher'schen Drähte angeschlossen zu werden. In der Nähe der Funkenstrecke sind an den dicken Entladungsdraht des Condensators die Zuführungsdrähte vom Ruhmkorff'schen Inductorium angelöthet.

Wegen der äusserst günstigen Wirkung dieser Blondlot'schen Erreger und behufs Erreichung meines Zweckes stellte ich mir solche von verschiedenster Grösse her, deren Dimensionen weiter unten folgen sollen (vgl. p. 186) Denn da die Schwingungsdauer der Condensatorentladung nach der bekannten Beziehung $T = 2\pi \sqrt{L \cdot C}$ von Capacität C und Selbstinductionscoefficient L des Condensators und des Entladungsdrahtes abhängig ist, wird man zur Verringerung der Wellenlänge darauf bedacht sein müssen, die Grössen C und L möglichst zu verringern. Diese Bedingungen erfüllen auch cylindrische, aus zwei congruenten Theilen bestehende Erreger, welche sehr wirksam und äusserst leicht herzustellen sind. Jeder Theil hat einen 1—2 cm dicken Metalldraht als Kern und eine, durch kleine Stücke aufgeschobenen Gummischlauchs davon isolirte, den dicken Metalldraht ringsumgebende Metallröhre von nahezu gleicher Länge. Solche Erreger hat schon Stefan[1]) mit Erfolg benützt und die auf ihnen sich abspielenden electrischen Vorgänge des Näheren untersucht. Die massiven Drahtkerne lassen zwischen ihren abgerundeten oder mit Kugeln versehenen Enden eine kurze Funkenstrecke. Wie bei den von Hertz zu den Hohlspiegelversuchen angewendeten Erregern sind unmittelbar neben der Funkenstrecke die Zu-

1) Stefan, Wied. Ann. **41.** p. 400 ff. 1890.

Digitized by Google

leitungen für den Ladungsstrom angelöthet; desgleichen sind an den der Funkenstrecke nahe liegenden Enden der cylindrischen Umhüllungsrohre Dräthe angelöthet, welche an die Lecher'schen Drähte angeschlossen werden.

Mit den Enden der Lecher'schen Drähte verbindet man in unserem Falle zweckmässig die Platinösen einer kleinen Glühlampe mit gerissenem Kohlenfaden als Hülfsmittel zur Beobachtung der Wellen, wie dies von Bartoniek[1]) zuerst angegeben wurde. Kleine 2—4 Voltlämpchen sind für diesen Zweck sehr gut verwendbar, nur wähle man solche Lämpchen, deren Oesen nicht zu nahe beisammen stehen, da sonst meistens die Funken zwischen den nahen Oesen in Luft überspringen und die verdünnte Luft der Lampe gar nicht oder nur sehr schwach zum Leuchten kommt.

Schliesst man nun Erreger mit geringen Dimensionen unmittelbar an die Enden der secundären Spule eines Ruhmkorff'schen Inductoriums an, so wird man durchgängig einen äusserst geringen Effect erzielen. Die Funken selbst sind dünn, bläulich, von einem zischenden Geräusch begleitet, und demnach nach den Beobachtungen der meisten Experimentatoren und meinen eigenen Erfahrungen nicht für das Auftreten oscillirender Entladungen geeignet (vgl. w. u.). Man erhält auch in der That entweder gar kein oder nur in nächster Nähe bemerkbares, äusserst schwaches Leuchten der Glühlampe. Bei Verwendung kräftiger Inductorien wird ausserdem leicht die Isolirung des Secundärdrahtes des Oscillators durchschlagen und die Ruhmkorffentladung gelangt direct in die Lecher'schen Drähte. Auch wenn zum Laden der kleinen Erreger entsprechende Ruhmkorff'sche Inductorien von kleinen Dimensionen gewählt werden, ist der Erfolg kaum ein anderer; keinesfalls ist die Electrolumineseenz des Lämpchens genügend hell, um auf mehrere Meter Entfernnng noch mit Leichtigkeit beobachtet zu werden.

Nun lieferte mein grösster Blondlot'scher Erreger (Erreger *A*) bei Ladung mit einem von vier Accumulatoren gespeisten Ruhmkorff'schen Inductorium grösserer Dimension mit Quecksilberunterbrecher und bei Anschluss seiner secun-

1) Bartoniek, Beibl. **14.** p. 654. 1890.

dären Drahtleitung an die Lecher'schen Drähte so günstige Wirkungen, dass nicht nur die Lecher'schen Drähte auf ca. 2 m Länge, vom Ende an gerechnet, in eine bläuliche Glimmlichthülle eingeschlossen waren, sondern auch vom Draht aus nach allen Seiten stark leuchtende Funken ausstrahlten, so dass das Aussehen des Lecher'schen Drahtes am besten mit einer Cylinderbürste verglichen werden konnte, deren einzelne Borsten den vom Draht ausgehenden Funken entsprechen. Näherte man die Enden der Lecher'schen Drähte einander, so sprangen noch auf 2,5—3 cm Abstand fast ununterbrochen kräftige Funken über. Die ganze leuchtende Entladung an den Drähten wirkte überdies intensiv ozonisirend. Electrodenlose Röhren, gewöhnliche Glühlampen leuchteten in der Nähe der Drähte sofort auf. Die Entladung konnte mit Erfolg durch Crookes'sche und Puluj'sche Röhren gesendet werden und zeigte sich hier, wie Ebert und Wiedemann[1]) jüngst beschrieben haben, kein polarer Unterschied der Electroden; jede Electrode zeigte das Verhalten einer Kathode. Die sämmtlichen, an meinem grossen Blondlot'schen Erreger wahrgenommenen Erscheinungen haben somit grosse Aehnlichkeit mit den durch Tesla'sche Inductionsspulen erhaltenen, stehen ihnen wohl nur an Intensität nach, so dass ich vermuthe, dass die Verwendung des Inductionsstromes einer Tesla'schen Spule für die Erregung von Oscillatoren besonders günstig sein muss. Leider konnte ich diesbezügliche Versuche wegen Mangels an Zeit bisher nicht ausführen.

Der ganzen Art der Erzeugung nach ist diese Electroluminescenz der Drähte eine oscillirende mit rund 10 Millionen Wechseln in der Secunde, denn es wird der Secundärdraht des Erregers infolge der Funkenentladung seines Condensators von electrischen Oscillationen mit rasch abnehmender Amplitude durchzuckt, die in Intervallen von 10^{-7} Secunden erfolgen müssen. Jede solche Oscillation wird dann wegen ihrer beträchtlichen Intensität in der Primärleitung eines kleineren Erregers zu einer oscillatorischen Entladung Veranlassung geben können, deren Periode aber bedeutend geringer ist als die der erregenden Oscillation, es verlaufen also zwischen jeder Oscillation von grosser Periode am grossen Erreger mehrere

1) Ebert und Wiedemann, Wied. Ann. 50. p. 33. 1893.

Digitized by Google

Schwingungen von abnehmender Amplitude und von kurzer Zeitdauer am kleinen Oscillator. Da infolgedessen die kurzen Schwingungen in viel rascherer Aufeinanderfolge neu erregt werden, als bei directer Ladung des kleinen Erregers mit einem Ruhmkorff'schen Induktorium, muss der Erfolg der sein, dass die am Ende der Lecher'schen Drähte angehängte kleine Glühlampe mit gleichmässigerer Intensität und andauernder aufleuchtet, als wenn das Leuchten durch die relativ in sehr grossen Intervallen aufeinander folgenden Unterbrechungen des Stromes am Ruhmkorff'schen Inductorium veranlasst wird.

Der Versuch bestätigt in der That diese Ueberlegung, so dass bei Ladung der Primärleitung der kleinen Erreger mit dem oscillatorischen Strom des grossen Erregers die Glühlampen in den allermeisten Fällen fortdauernd mit nahezu gleichförmiger Intensität leuchten. Dann und wann tritt allerdings auch hier der Fall ein, dass das Aufleuchten der Glühlampen nur in grösseren Unterbrechungen erfolgt, trotz nahezu continuirlichen Funkenübergangs im kleinen Oscillator. Dann liegt aber wahrscheinlich der Fall vor, dass nur recht intensive, nur in grösseren Zwischenräumen einsetzende Entladungsfunken des kleinen Erregers auch genügend hohe Potentialschwankungen am Ende der Lecher'schen Drähte erzeugen, die die verdünnte Luft in der Glühlampe zur Electrolumineszenz anregen.

Trotz dieser auf den ersten Anblick wegen der unvermeidlichen Electricitätsverluste unrationell erscheinenden Erregung der kleinen Oscillatoren erhält man fast durchgängig so äusserst helles Leuchten der Glühlämpchen, verstärkt durch die hellgrüne Fluorescenz der Glaskugel der Lampe, dass man das Licht noch auf 8—10 m bequem wahrnehmen kann. Für die günstigen Verhältnisse bei dieser Versuchsanordnung mag auch die Bemerkung Zeugniss ablegen, dass die einander genäherten Enden der Lecher'schen Drähte noch 2—3 mm lange Funken geben und dass vielfach, wenn die in die kleinen Glühlampen eingeschmolzenen Platindrähte einander ziemlich nahe stehen, ein Funkenspiel zwischen diesen in gewöhnlicher Luft eintritt, begleitet von nur schwacher Electrolumineszenz der verdünnten Luft in der Lampe.

Bemerkenswerth ist auch, dass sich vielfach eine kaum

nennenswerthe Verminderung der Leuchtkraft der Lämpchen ergiebt, wenn der oscillatorische Secundärstrom des grossen Erregers zunächst der Primärleitung eines zweiten mittelgrossen Erregers zugeführt wird, um hier eine oscillirende Funkenentladung zu veranlassen, und der in der Secundärleitung dieses zweiten Erregers erzeugte rascher oscillirende Strom endlich erst der Primärleitung des kleinen Erregers zugeführt wird, so dass man also drei hintereinander geschaltete Erreger hat, deren erster grösster vom Ruhmkorff'schen Inductorium geladen wird, deren dritter aber erst die kurzen electrischen Wellen in die Lecher'schen Drähte abgiebt. Man hat so eine Anordnung, die derjenigen zur Erzeugung der sogenannten Inductionsströme höherer Ordnung in gewisser Hinsicht entspricht.

Die von mir getroffene Aufstellung ist im Princip übereinstimmend mit derjenigen, welche Töpler[1]) zur Erzielung kurzer Wellen beschrieben hat. Der von ihm verwendete Doppelcondensator, dessen eines Plattenpaar mit den Polen der Electricitätsquelle, dessen anderes mit den beiden Hälften des primären Oscillators in Verbindung steht, entspricht vollkommen dem von mir zur Erzeugung rasch wechselnder Ladungen des eigentlichen Oscillators verwendeten grossen Blondlot'schen Erreger. Auch Töpler[2]) findet, dass trotz dieser scheinbar unzweckmässigen mehrfachen Uebertragung der electrischen Energie von der Electricitätsquelle auf den Oscillator die Wirkung keine ungünstige, sondern insbesondere bei Oscillatoren von kleinen Dimensionen eine geradezu vorzügliche ist.

Trotz der Aehnlichkeit meiner Anordnung mit der Töpler'schen liessen sich aber die von Töpler angegebenen Merkmale für besonders wirksame Funken der kleineren Oscillatoren nicht constatiren, vielmehr fand ich für meine Versuche besonders günstig scharf knallende, weiss glänzende Funken, wie sie von der Mehrzahl der Beobachter als Bedingung für ein Zustandekommen oscillirender Entladungen angegeben werden. Trotz der Kleinheit der Oscillatoren erhält man unter Ein-

1) Töpler, Wied. Ann. **46.** p. 309. 1892.
2) Töpler, l. c. p. 307.

Digitized by Google

haltung der oben angegebenen Versuchsanordnung äusserst kräftige weissglänzende Funken bis zu 3 mm Länge.

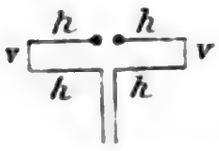
Um ferner die Anordnung möglichst bequem, leicht handhabbar und zugleich übersichtlich zu machen, spannte ich die Lecher'schen Drähte auf einer etwa 3 m langen, hölzernen optischen Bank, welche, aus zwei Theilen bestehend, durch Einsetzen einer hölzernen getheilten Latte auf 4,7 m verlängert werden konnte. Die verschiebbaren Tische der Bank versah ich mit ⊤ förmigen Ansätzen aus Holz, in deren obere horizontale Theile in Abständen von 2 zu 2 cm verticale Sägschnitte von etwa 1 cm Tiefe gemacht wurden. In diese Einschnitte können die an den Enden mit Klemmschrauben versehenen Lecher'schen Drähte bequem eingelegt und rasch in verschiedene Abstände gebracht werden. Die Drähte lassen sich ausserdem durch Verschieben des einen Tisches der optischen Bank bequem spannen und halten wegen der an ihren Enden angebrachten Klemmschrauben genügend fest in den Einschnitten der Querhölzer.

Einen der Brückendrähte bindet man zweckmässig an eine Schnur, so dass man mittels dieser die „bewegliche Brücke" auf den Lecher'schen Drähten entlang ziehen kann, ohne seinen Standpunkt am Ende der Drähte in der Nähe der Glühlampe verändern zu müssen. Die bewegliche Brücke wird dann, wie bekannt, jedesmal durch eine feste Brücke ersetzt, wenn eine Knotenstelle aufgefunden ist. Am besten verfährt man, um die kleineren Wellenlängen aufzufinden, so, dass man zunächst mit der beweglichen Brücke scharf ausgesprochene Knotenstellen in nächster Nähe der Enden der Lecher'schen Drähte aufsucht und dann fest überbrückt, um mit der beweglichen Brücke die übrigen Knotenstellen auffinden zu können.

Die Capacitäten der benützten Erreger wurden nach der Methode von Thomson[1]) durch Vergleichung mit der Capacität eines Kohlrausch'schen Plattencondensators direct unter Anwendung von Wechselströmen und Telephon gemessen und zwar, wenn die Erreger an die Lecher'schen Drähte angeschlossen waren. Die Capacität des Kohlrausch'schen Con-

1) Vgl. Heydweiler, electr. Messungen p. 211.

densators wurde dabei aus Dimensionen und Plattenabstand nach der Formel von Kirchhoff[1]) berechnet. Die Selbstinductionscoefficienten der Oscillatoren wurden für die Blondlot'schen Erreger mit rechteckigem Entladungsdraht nach der von Blondlot[2]) angegebenen Weise, für den Blondlot'schen Erreger mit kreisförmigem Entladungsdraht und für die cylindrischen Erreger nach den Formeln von Stefan[3]) berechnet. Bei der nachfolgenden Zusammenstellung der Dimensionen und Constanten der Erreger sind bei den Erregern mit rechteckiger



Entladungsbahn die horizontalen einander gleichen Drahtstrecken mit h, die verticalen Drahttheile mit v, die Drahtdurchmesser mit d bezeichnet, bei den cylindrischen Erregern der Durchmesser des massiven Kerns mit d_i, der der cylindrischer Hülle mit d_a.

1. Blondlot'scher Erreger A:

Condensatorplatten quadratisch, 50 cm Seitenlänge, Abstand 2,9 cm.

Entladungsdraht $h = 52$ cm $v = 44{,}5$ cm $d = 0{,}8$ cm.

Capacität = 92,225 cm S. I. C. = 2542,265 cm.

$\lambda = 3042{,}5$ cm $T = 1{,}014 \cdot 10^{-7}$ sec.

Halbe secundäre Drahtlänge = 235 cm.

2. Blondlot'scher Erreger B.

Condensatorplatten quadratisch, 20 cm Seitenlänge Abstand 1,3 cm.

(Zur Vermeidung des Ueberschlagens von Funken befindet sich zwischen den Condensatorplatten eine Hartgummischeibe.)

Entladungsdraht $h = 24$ cm $v = 20$ cm $d = 0{,}35$ cm.

$C = 35{,}513$ cm S. I. C = 1175,019 cm.

$\lambda = 1283{,}5$ cm $T = 4{,}278 \cdot 10^{-8}$ sec.

Halbe secundäre Drahtlänge = 125 cm.

3. Blondlot'scher Erreger I.

Condensatorplatten kreisförmig, 7,7 cm Durchmesser, Abstand 0,5 cm.

Entladungsdraht kreisförmig, 10,12 cm Durchmesser, $d = 0{,}5$ cm.

---

1) Vgl. F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik. 7. Aufl. Artikel: Capacität.

2) Blondlot, vgl. Grätz, Physik. Revue. 1. p. 174. 1892.

3) Stefan, Wied. Ann. 41. p. 405. 1890.

Digitized by Google

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

$C = 16{,}692$ cm S. I. C. = 196,3 cm.
$\lambda = 359{,}56$ cm $T = 1{,}198 \cdot 10^{-8}$ sec.
Halbe secundäre Drahtlänge 46 cm.

4. Blondlot'scher Erreger II.

Condensatorplatten kreisförmig, 3,85 cm Durchmesser, Abstand 0,83 cm.
Entladungsdraht $h = 5{,}5$ cm $v = 4{,}33$ cm $d = 0{,}34$ cm.
$C = 11{,}72$ cm S. I. C. = 172,81 cm
$\lambda = 282{,}74$ cm $T = 9{,}425 \cdot 10^{-9}$ sec.
Halbe secundäre Drahtlänge 41 cm.

5. Cylindrischer Erreger III.

Für jede Hälfte: Kern $d_i = 1$ cm 7,85 cm Länge.
Hülle $d_a = 1{,}48$ cm 6,18 cm Länge.
$C = 10{,}537$ cm S. I. C. = 12,31 cm
$\lambda = 71{,}56$ cm $T = 2{,}385 \cdot 10^{-9}$ sec.
Zuleitungsdraht von der Hülle bis zum Anfang der Lecher'schen Drähte 31 cm.

6. Cylindrischer Erreger IV.

Kerndraht $d_i = 0{,}8$ cm 5,835 cm Länge.
Hülle $d_a = 2{,}1$ cm 4,4 cm Länge.
$C = 9{,}26$ cm S. I. C. = 22,526 cm.
$\lambda = 90{,}74$ cm $T = 3{,}025 \cdot 10^{-9}$ sec.
Zuleitungsdraht [wie bei 5] 40,5 cm.

7. Cylindrischer Erreger V.

Kerndraht $a_i = 2$ cm 7,925 cm Länge.
Hülle $d_a = 2{,}8$ cm 5,2 cm Länge.
$C = 11{,}476$ cm S. I. C. = 10,666 cm.
$\lambda = 69{,}52$ cm $T = 2{,}317 \cdot 10^{-9}$ sec.
Zuleitungsdraht 25 cm.

8. Cylindrischer Erreger VI.

Kerndraht $d_i = 2{,}32$ cm 3,75 cm Länge.
Hülle $d_a = 2{,}84$ cm 1,8 cm Länge.
$C = 9{,}879$ cm S. I. C. = 2,964 cm.
$\lambda = 34{,}39$ cm $T = 1{,}146 \cdot 10^{-9}$ sec.
Zuleitungsdraht 25 cm.

Bezüglich der nun folgenden Versuchsresultate sei bemerkt, dass die einzelnen Zahlenreihen stets aus mehreren, völlig von

Digitized by Google

einander unabhängigen Versuchen, die zum Theil auf verschiedene Versuchstage fallen, gewonnen wurden. Negative Zahlen für die Knotenstellen bedeuten, dass die Ueberbrückung noch vor dem Nullpunkt der Centimetertheilung auf der optischen Bank aufliegt. Die Lecher'schen Drähte beginnen durchweg bei Theilstrich — 11,5 der optischen Bank. Bei mehreren gleichzeitig überbrückten Knotenstellen sind die Differenzen aufeinander folgender Zahlenangaben in Klammern unterhalb beigesetzt; in der Rubrik $\lambda/2$ finden sich dann die Mittelwerthe dieser Differenzen. Bei verschiedenem Drahtabstand sind die einander entsprechenden Knotensysteme durch vorgezetzte Buchstaben *a*, *b*, *c* . . . als zusammengehörig gekennzeichnet. Aus den zahlreichen Versuchen sind nur solche Reihen in die Tabellen aufgenommen, bei welchen die Ueberbrückungen leicht und mit Sicherheit sich auffinden liessen.

Tabelle I.

Blondlot'scher Kreiserreger I geladen von Erreger A. Ende der Lecher'schen Drähte (bez. Unterbrechungsstelle des Kohlenfadens des Glühlämpchens bei 250,5 cm der Theilung.

Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$
cm		
6	*b.* 89,9 207,3	117,4
8	*a.* 48,6 195,1	146,5
	b. 88,2 207,4	119,2
	c. 38,3 128,6 219,8 (90,3) (91,2)	90,7
10	*a.* 46,8 191,9	145,1
	b. 84,3 202,5	118,2
	c. 37,0 125,7 216,6 (88,7) (90,9)	89,8
12	*a.* 48,9 190,3	141,4
	b. 83,3 202,7	119,4
	c. 34,9 122,2 216,5 (87,3) (94,3)	90,8
cm		
14	*a.* 50,2 190,5	140,3
	b. 84,6 203,9	119,3
	c. 37,3 125,0 217,2 (87,7) (92,2)	89,9
16	*a.* 50,7 192,0	141,3
	b. 84,1 200,1	116,0
	c. 39,6 126,3 217,5 (86,7) (92,2)	88,9
18	*a.* 48,6 192,3	143,7
	b. 87,0 204,5	117,5
	c. 36,8 126,2 219,3 (89,4) (93,1)	91,3

Digitized by Google

Tabelle II.

Kl. Blondlot'scher Erreger II geladen von Erreger A. Das Ende der Drahtleitung ist bei 250,5 cm der Theilung.

Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$	Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$
cm			cm		
8	*a.* 73,3 207,0	133,7	16	*a.* 70,5 208,3	137,8
10	*a.* 71,8 206,4	134,6		. . . . .	
	. . . . .			*b.* 30,8 124,1 225,0 (93,3) (100,9)	97,1
	b. 22,4 121,2 222,0 (98,8) (100,8)	99,8		. . . . .	
12	*a.* 72,8 208,1	135,3		*c.* 40,2 132,7 223,8 (92,5) (91,1)	91,8
	. . . . .		18	*a.* 72,4 211,7	139,3
	b. 30,3 124,0 225,8 (93,7) (101,8)	97,7		. . . . .	
	. . . . .			*b.* 29,7 121,1 221,8 (91,4) (100,7)	96,1
	c. 42,3 133,0 224,9 (90,7) (91,9)	91,3		. . . . .	
14	*a.* 73,7 209,8	136,1		*c.* 38,4 132,0 222,8 (93,6) (90,8)	92,2
	. . . . .				
	b. 28,8 121,6 224,7 (92,8) (103,1)	97,9			

Tabelle III.

Cylindrischer Erreger III geladen von Erreger A. Länge der Lecher'schen Drähte, wie in Tabelle I und II.

Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$	Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$
cm			cm		
10	*a.* 48,0 134,5 222,8 (86,5) (88.3)	87,4	16	*a.* 48,0 131,1 220,7 (83,1) (89,6)	86,4
	. . . . .			. . . . .	
	b. 4,1 75,3 148,4 221,4 (71,2) (73,1) (73,0)	72,4		*c.* −5,0 27,5 69,5 173,0 (32,5) (42,0) (103,5)	—
14	*a.* 47,1 133,8 221,5 (86,7) (87,7)	87,2	18	*a.* 48,2 133,3 222,4 (85,1) (89,1)	87,1
	. . . . .			. . . . .	
	c. −5,0 28,2 71,3 177,5 (33,2) (43,1) (106,2)	—		*c.* −4,0 29,1 72,8 175,0 (33,1) (43,7) (102,2)	—

Digitized by Google

Tabelle IV.

Cylindrischer Erreger IV geladen von Erreger A.
Drahtlänge wie vorher.

Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückung	$\frac{\lambda}{2}$	Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückung	$\frac{\lambda}{2}$
cm			cm		
6	*a.* − 5,0 182,2	187,2	14	*a.* −4,8 183,2	188,0
8	*a.* − 4,9 183,1	188,0		*b.* 93,7 210,3	116,6
	b. 92,9 211,4	118,5		*d.* 39,5 127,5 209,7 229,1 (88,0) (82,2) (19,4)	—
10	*a.* − 5,0 180,6	185,6	16	*a.* −3,0 186,0	189,0
	b. 90,7 212,7	122,0		*b.* 92,8 213,0	120,2
12	*a.* − 5,0 185,0	190,0		*c.* 49,4 133,3 227,8 (83,9) (94,5)	89,2
	b. 89,6 213,1	123,5		*d.* 38,9 129,8 210,4 229,6 (90,9) (80,6) (19,2)	—
	c. 46,7 134,7 226,7 (88,0) (92,0)	90,0			

Tabelle V.

Cylindrischer Erreger V, geladen von Erreger A.
Drahtlänge wie vorher.

Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$	Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$
cm			cm		
6	*b.* 96,0 213,5	117,5	14	*a.* −5,5 182,7	188,2
8	*b.* 94,7 214,4	119,7		*b.* 89,0 214,7	125,7
10	*b.* 96,9 214,1	117,2		*c.* 50,9 132,7 229,4 (81,8) (96,7)	89,3
12	*a.* −6,0 181,0	187,0	16	*a.* −4,8 182,0	186,8
	b. 92,3 213,9	121,6		*b.* 87,7 213,9	126,2
	c. 53,2 139,7 227,8 (86,5) (88,1)	87,3		*c.* 49,8 133,2 227,4 (83,4) (94,2)	88,8
			18	*a.* −4,5 182,9	187,4
				c. 50,0 136,3 228,5 (86,3) (92,2)	89,3

Zu den vorstehenden Versuchsresultaten sollen noch einige mit grösserer Drahtlänge von 468,5 cm [Anfang bei Theilstrich

Digitized by Google

– 11,5, Bruchstelle des Kohlenfadens der Glühlampe bei 457 der Centimetertheilung] hinzugefügt werden, bei denen theilweise, wie oben erwähnt, drei Oscillatoren von abnehmender Grösse hintereinander geschaltet waren.

Tabelle VI.

Blondlot'scher Kreiserreger I, geladen von Erreger A. Drahtlänge 468,5 cm.

Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$
cm		
8	*a.* 78,0 239,3 400,6 (161,3) (161,3)	161,3
	c. 78,2 188,0 302,5 421,5 (109,8) (114,5) (119,9)	114,4
10	*a.* 81,9 241,7 402,5 (159,8) (160,8)	160,3
	b. 0,9 133,3 267,3 413,2 (132,4) (134,0) (145,9)	137,4
	c. 77,3 188,5 301,9 421,6 (111,2) (113,4) (119,7)	114,8
12	*a.* 80,3 239,0 402,0 (158,7) (163,0)	160,9
	b. 0,5 133,6 272,0 414,0 (133,1) (138,4) (142,0)	137,8
	c. 73,5 183,8 294,6 422,3 (110,3) (110,8) (127,7)	116,3
cm		
14	*a.* 83,1 236,7 404.2 (153,6) (167,5)	160,6
	b. 1,0 132,9 267,0 413,1 (131,9) (134,1) (146,1)	137,3
	c. 71,8 180,8 288,4 428,0 (109,0) (107,6) (134,6)	117,1
16	*a.* 82,5 243,0 402,8 (160,5) (159,8)	160,2
	b. 0,0 130,7 262,6 412,6 (130,7) (131,9) (150,0)	137,5
	c. 75,1 184,3 293,9 423,5 (109,2) (109,6) (129,6)	116,1
18	*a.* 81,0 233,8 406,0 (152,8) (172,2)	162,5
	b. 7,1 142,0 273,7 415,2 (134,9) (131,7) (141,5)	136,0
	c. 74,8 184,2 292,3 424,6 (109,4) (108,1) (132,3)	116,6

Tabelle VII.

Kleiner Blondlot'scher Erreger II wird geladen von Erreger B, dieser von Erreger A. Drahtlänge 468,5 cm.

Draht-Abstand	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$
10 cm	*b.* 308,2 370,8 439,0 (62,6) (68,2)	65,4
12	*a.* –4,1 74,3 157,0 240,6 343,0 434,1 (78,4) (82,7) (83,6) (102,4) (91,1)	87,6
	b. 308,6 370,3 439,6 (61,7) (69,3)	65,5

Digitized by Google

Draht-Abstand	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$
14 cm	*a.* −2,3 79,4 160,3 246,7 344,9 434,5 (81,7) (80,9) (86,4) (98,2) (89,6)	87,4
	b. 309,0 369,7 440,3 (60,7) (70,6)	65,7
16	*a.* −3,3 76,8 158,7 243,4 337,5 434,2 (80,1) (81.9) (84,7) (94,1) (96,7)	87,5
18	*a.* −1,9 79,3 163,6 250,9 342,2 438,9 (81,2) (84,3) (87,3) (91,3) (92,7)	87,4
	b. 246,0 307,8 366,2 437,0 (61,8) (58,4) (70,8)	63,3
	Der Erreger II wird direct durch Erreger A geladen: *a'.* 164,0 254,2 342,0 432,8 (90,2) (87,8) (90,8)	89,6

Tabelle VIII.

Cylindrischer Erreger III geladen von Erreger B, dieser von A. Bei den Zahlenreihen *a' b'* . . . ist Erreger II direct an Erreger A angeschlossen. Drahtlänge wie vorher.

Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$	Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$
cm			cm		
8	*a.* 19,1 329,7	310,6	14	*a.* 12,9 329,2	316,3
	a'. 18,5 328,5	310,0		*a'.* 11,3 331,3	320,0
	b. 186,0 384,5	198,5	16	*a.* 12,0 327,7	315,7
	b'. 185,0 383,8	198,8		*a'.* 12,4 325,3	312,9
10	*a.* 17,3 331,4	314,1		*b.* 179,2 381,2	202,0
	a'. 18,3 330,9	312,6		*b'.* 184,0 383,0	199,0
	b. 184,3 382,1	197,8	18	*a.* 12,0 327,5	315,5
12	*a.* 12,7 331,7	319,0		*a'.* 11,9 328,4	316,5
	a'. 13,0 329,0	316,0		*b.* 181,2 380,5	199,3
	b'. 182,2 379,0	196,8		*b'.* 185,4 383,3	197,9

Tabelle IX.

Cylidrischer Erreger VI geladen von Erreger B, dieser von Erreger A. Drahtlänge 468,5 cm.

Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$	Draht-Abstd.	Gleichzeitige Ueberbrückung	$\frac{\lambda}{2}$
cm			cm		
10	*a.* 20,6 332,4	311,8	16	*a.* 13,7 330,4	316,7
	b. 38,3 336,3	298,0		*b.* 40,0 337,6	297,6
	c. 204,0 282,5 354,0 436,0 (78,5) (71,5) (82,0)	77,3		*c.* 282,3 356,2 437,2 (73,9) (81,0)	77,5
12	*a.* 20,2 334,0	313,8	18	*a.* 13,4 332,0	318,6
	b. 37,0 335,3	298,3		*b.* 37,0 335,0	298,0
	c. 204,2 281,8 355,6 436,4 (77,6) (73,8) (80,8)	77,4		*c.* 284,6 357,9 437,1 (73,3) (79,2)	76,3
14	*a.* 17,2 332,0	314,8			
	b. 37,5 335,3	298,3			
	c. 206,0 283,1 356,5 436,5 (77,1) (73,4) (80,0)	76,8			

Die Durchsicht der angeführten Tabellen wird erkennen lassen, dass durch die gewählte Versuchsanordnung in der That electrische Wellen sich ergeben, deren halbe Längen nach den Tabellen I—V zwischen 80 und 100 cm, nach Tabellen VII und IX sogar nur zwischen 60 und 80 cm betragen. Unerlässliche Bedingung für das Zustandekommen dieser kleinen electrischen Wellen war stets ein möglichst kräftiges und regelmässiges Funkenspiel am Erreger *A*. Unter besonders günstigen Umständen ergaben sich wohl auch noch beträchtlich kürzere Wellen, wie aus Tabelle III, Reihe *c* und IV, Reihe *d* ersichtlich ist. Es fehlen aber in den genannten Versuchsreihen offenbar mehrere Ueberbrückungen, die sich durchaus nicht auffinden liessen, während die angeführten Ueberbrückungsstellen unzweifelhaft und mit allen Eigenschaften richtiger Knotenstellen ausgestattet waren. Auch zeigt sich, dass bei Variation des Drahtabstandes, aber sonst ganz ungeänderter Anordnung, sehr häufig eine Welle von bestimmter Länge vollständig ausbleibt, ohne dass der Grund hierfür äusserlich am Funkenspiel, am Gang des Unterbrechers etc. erkennbar gewesen wäre. Man hat eben bei der von mir gewählten Versuchsanordnung wegen der Anwendung zweier oder mehrerer gleichzeitig arbeitenden Oscillatoren vielleicht in noch etwas

Digitized by Google

höherem Maasse mit oft uncontrollirbaren Unregelmässigkeiten zu kämpfen, von denen auch andere Experimentatoren wiederholt berichtet haben.

Nicht unerwähnt will ich lassen, dass man trotz der geringeren Länge der electrischen Wellen oft mit einem Einstellungsspielraum der Brücke von einer Grösse zu thun hat, wie sie auch bei langen Wellen vorkommt, während man doch erwarten sollte, dass die Knotenstellen bei den kürzeren Wellen viel schärfer abgegrenzt sind. Denn eine Verschiebung der Brücke um einige Centimeter ändert die Vertheilung der electrischen Kräfte im Wellenzug bei kleineren Wellenlängen jedenfalls viel beträchtlicher als bei grossen. In der Regel betrug der Einstellungsspielraum 3—5 cm, doch kommen in den Einzelversuchsreihen, aus denen die Mittelwerthe behufs Aufnahme in die Tabellen gebildet wurden, dann und wann auch Spielräume von 5—10 cm, in seltenen Fällen bis 13 cm vor. In denjenigen Fällen, in welchen ein breiterer Einstellungsspielraum bei mehrfacher Ueberbrückung vorhanden ist, findet man stets beim Absuchen der Drähte mit nur *einer* beweglichen Brücke Stellen, an welchen trotz Verschiebung der Brücke um 10 ja 20—25 cm das Leuchten der Glühlampe mit fast unverminderter Helligkeit andauert. Die Helligkeit des Leuchtens ist an solchen Stellen immer auch eine besonders grosse.

Eine bemerkenswerthe Erscheinung tritt bei mehr als 2 gleichzeitigen Brücken mit nur wenigen Ausnahmen auf, nämlich dass die *Knoten nicht äquidistant* sind; die *Knotenabstände nehmen vielmehr mit Annäherung an das die Glühlampe enthaltende Ende der Lecher'schen Drähte zu.*

Diese Zunahmen betragen bei den kleinen Wellen im allgemeinen bis etwa 10 Proc., steigen aber in einigen Fällen bis auf etwa 20 Proc. der kleinsten Knotendistanz.

Auch Ebert und Wiedemann[1]) fanden eine Ungleichheit der Knotenabstände als reguläre Erscheinung. Doch wird von genannten Beobachtern eine Zunahme der Knotenabstände beim Fortschreiten vom Endcondensator zum primären Condensator angegeben, also *in gerade entgegengesetztem Sinne* wie bei den in obigen Tabellen aufgeführten Versuchsreihen.

1) Ebert u. Wiedemann, Wied. Ann. 48. p. 549 ff. 1893, hier p. 570.

Der Grund dieser Verschiedenheit unserer beiderseitigen Versuchsresultate erklärt sich aber, wie mir scheint, ohne weiteres aus der Verschiedenheit unserer Versuchsanordnungen. Bei den Experimenten von Ebert und Wiedemann war an das Ende der Lecher'schen Drähte ein Condensator angeschlossen, der dort die Capacität des schwingenden Systems erheblich vergrösserte, die Knotenstellen infolgedessen einander näherte. Ebert und Wiedemann[1]) haben ja auch durch Versuche den Einfluss des Condensators in dem eben angegebenen Sinne constatirt.

Bei meinen Untersuchungen waren dagegen die Enden der Lecher'schen Drähte nur mit dem unterbrochenen Kohlenfaden in der Glühlampe verbunden, die Capacität am Ende war also jedenfalls von sehr geringem Betrage; gegen den Erreger hin nimmt aber die Capacität der Lecher'schen Drähte wegen der Nachbarschaft anderer metallischer Leitungen nothwendig zu und deshalb mussten bei meinen Versuchen die Knotenabstände gegen den Oscillator hin sich vermindern.

Was den Einfluss des Drahtabstandes anlangt, so lässt sich im allgemeinen sagen, dass bei Drahtabständen unter 10 cm sich nur schwierig Knotenstellen auffinden lassen; viel leichter gelingt dies bei Abständen der Drähte über 10 cm. Ein Blick auf die oben aufgeführten Versuchsresultate zeigt dies ohne weiteres, wenn man berücksichtigt, dass jeder Oscillator stets mit allen Drahtabständen 6, 8, 10 .... 18 cm untersucht, das Ergebniss aber nur dann in die Tabellen aufgenommen wurde, wenn die Erscheinung sicher und deutlich war.

Von der schrittweisen Aenderung der Drahtabstände erhoffte ich mir einen Aufschluss darüber, ob, wie es bei Lecher[1]) und anderen geschieht, die Brückenlänge bei Bestimmung der vorhandenen Wellenlänge aus den constatirten Ueberbrückungen zu dem Abstand der aufeinanderfolgenden Knoten hinzuzuzählen ist oder nicht. Nach der Lecher'schen Anschauung hat man es bei den von ihm entdeckten Erscheinungen mit einem Resonanzphänomen derart zu thun, dass in dem, durch zwei

---

1) Ebert u. Wiedemann, l. c. p. 589.
2) Lecher, Wied. Ann. **41.** p. 854. 1890.

Digitized by Google

aufeinanderfolgende Brücken und die zwischenliegenden Strecken der Paralleldrähte abgegrenzten Drahtviereck eine vollständige Schwingung sich abspielt. Die Schwingung in dem anliegenden Drahtviereck ist dann veranlasst durch die Induction von Seiten der im Bügel sich abspielenden electrischen Vorgänge. Das ist sicher der Fall bei dem von Lecher (l. c.) beschriebenen Experiment, bei welchem er den Bügel aus zwei isolirten Drahttheilen bestehen lässt, auch die wellenführenden Drähte selbst durchschneidet. Vor der Mitte des einen Bügeldrahtes strömt hier wohl die Electricität gegen die secundären Platten des Erregers und wieder zurück, analog im anderen Theil der Drahtleitung. Die Länge des Bügels muss hier nothwendig bei Bestimmung der Länge der vorhandenen Welle in Rücksicht gezogen werden.

Bei nicht durchschnittenen Lecher'schen Drähten und Brücken scheint es mir einfacher und anschaulicher, den Vorgang analog sich zu denken wie bei dem bekannten Melde'schen Experiment zur Erzeugung stehender Transversalwellen an einem Faden. Auch die theoretischen Untersuchungen über electrische Wellen an Drähten, wie z. B. diejenigen von Cohn und Heerwagen[1]) lassen, glaube ich, ohne weiteres eine solche Deutung zu. Am Anfange der Lecher'schen Drähte werden durch Vermittlung des Oscillators rasch wechselnde Potentialschwankungen erzeugt, deren Periode mit der des Resonators in Resonanz steht. Diese Potentialschwankungen durchlaufen mit Lichtgeschwindigkeit die Drähte, werden am Ende reflectirt und geben so zu stehenden Wellen Veranlassung, welche dadurch charakterisirt sind, dass an bestimmten Stellen, den Bäuchen, die Potentialwerthe zwischen grossen positiven und negativen Werthen hin- und herschwanken, an anderen Stellen aber das Potential fortgesetzt 0 bleibt oder wenigstens zwischen nur sehr kleinen $\pm$ Werthen wechselt. An letzteren Stellen, den Knotenstellen, wird daher eine Ueberbrückung oder Ableitung zur Erde keine Aenderung der Vertheilung der electrischen Kräfte am übrigen Drahte bedingen. Die Leuchterscheinung, wie sie Arons[2]) bei seinen Versuchen mit der

1) Cohn u. Heerwagen, Wied. Ann. **43.** p. 355. 1891.
2) Arons, Wied. Ann. **45.** p. 553. 1892.

Digitized by Google

luftleeren Glasröhre erhalten hat, steht damit unmittelbar im Einklange.

Ob nun die electrischen Vorgänge am Lecher'schen Drahte wie eben angegeben oder im Lecher'sche Sinne aufzufassen seien, darüber glaubte ich eine Entscheidung treffen zu können durch successive Aenderung der Drahtabstände um kleine Beträge, wodurch die primäre Schwingung, die dem Oscillator zukommt, gar nicht oder doch nur sehr wenig geändert wird. Die Brücken müssten dann mit wachsendem Drahtabstand näher und näher zusammenrücken, sodass ein durch zwei aufeinanderfolgende Brücken begrenztes Drahtvierek immer nahezu den gleichen Umfang behält, wenn man von der Lecher'schen Anschauung ausgeht; sie bleiben aber an derselben Stelle des Drahtes nach obiger Auffassung der electrischen Vorgänge.

Trotzdem man nun einem mehrere Centimeter betragenden Einstellungsspielraume Rechnung tragen muss, müsste sich doch wohl, wenigstens bei den kleinen Wellenlängen, in den zusammengehörigen, mit gleichen Buchstaben *a*, *b*, *c* . . . bezeichneten Versuchsreihen einer Tabelle ein ausgesprochener Gang in den resultirenden Knotenabständen erkennen lassen. Dies ist aber keineswegs der Fall, es sind vielmehr trotz der Verschiedenheit der Drahtabstände für gleiche Wellenlänge die einzelnen Ueberbrückungen auch bei kleinen $\lambda/2$ im grossen und ganzen an derselben Stelle, was für die oben entwickelte Anschauung zu sprechen scheint. Freilich wäre für die definitive Entscheidung dieser Frage eine grössere Regelmässigkeit der Schwingungen und neben grösserer Schärfe eine genauere Methode zur Bestimmung der Knotenstellen unerlässlich.

Unter den Versuchsreihen (Tab. VII—IX) sind auch solche aufgeführt, bei welchen der an die Lecher'schen Drähte angeschlossene kleine Oscillator von grösseren Oscillatoren verschiedener Schwingungsdauer geladen wird. Es zeigt sich dabei, wie zu erwarten war, dass die am Lecher'schen Drahte sich ergebenden Wellenlängen nur abhängig sind von dem unmittelbar an die Paralleldrähte angeschlossenen Oscillator. Für die Intensität und Gleichmässigkeit des Leuchtens schien mir aber der zum Laden der kleinen Oscillatoren verwendete

Digitized by Google

grosse Erreger doch von gewissem Belange zu sein, als im Allgemeinen das Laden mit grossen Erregern von abnehmender Schwingungsdauer eine Zunahme der Continuität im Leuchten der Glühlampe bedingte. Insbesondere lieferte bei der Drahtlänge von 468,5 cm das Laden der kleinen Oscillatoren mit dem Wechselstrom des grössten Erregers *A* meist ungünstigere Resultate, als wenn der kleine Oscillator von Errger *B*, dieser erst von Erreger *A* geladen wurde.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass zur objectiven Darstellung noch kleinerer Wellen als der beobachteten von 60 bis 70 cm halber Länge wohl viel empfindlichere Indicatoren nothwendig sind, als sie bis jetzt in den Glühlämpchen mit gerissenem Kohlenfaden vorliegen. Denn theoretisch kommt ja dem kleinsten meiner Oscillatoren (VI) eine Wellenlänge von nur 34 cm zu, sodass sicherlich auch am Lecher'schen Drahte Schwingungen von nur wenigen Centimetern durch Resonanz erregt wurden. Die nur geringen Amplituden der kleinen Wellen sind aber jedenfalls für die objective Beobachtung derselben in hohem Grade hinderlich und rücken die Grenze der noch objectiv erkenntlichen Wellen beträchtlich hinauf.

München, Phys. Cab. d. k. b. Mil. Bild.-Anst., Mai 1894.

Digitized by Google

14. *Selbstthätige stetig wirkende Quecksilberluftpumpe nach dem Sprengel'schen System; von Georg W. A. Kahlbaum.*

(Hierzu Taf. I Fig. 9.)

Die weiter unten zu beschreibende Quecksilberluftpumpe, die in der anzugebenden Form ausschliesslich physikalischen Zwecken dienen soll, wurde von uns schon vor einer Reihe von Jahren construirt und ist uns bereits im Jahre 1891 patentirt worden. Trotzdem sie von uns schon bei mehrfachen Gelegenheiten vorgeführt wurde und schon in mehr denn 100 Exemplaren in der Technik sowohl als in einer Reihe von Laboratorien in Gebrauch ist, haben wir bisher darauf verzichtet, eine Beschreibung derselben in einem Fachblatte zu veröffentlichen und das aus folgenden Gründen: Die Thätigkeit des Erfinders ist nach unserm Dafürhalten mit der ersten Conception und Ausführung seiner Idee keineswegs abgeschlossen; denn erst durch dauerndes Arbeiten ist es möglich, sich von dem wirklich practischen Werthe der angegebenen Vorrichtungen zu überzeugen, und dauerndes Arbeiten allein gestattet es solche zu erproben. Ebenso scheint es uns Pflicht desjenigen, der einen neuen Apparat angibt, auch den Werth möglicher Modificationen, die sich ja immer bieten, selbst zu erproben; nicht aber sollte er es den Fachgenossen überlassen, ihrerseits fortführende und bessernde Versuche anzustellen; es übernimmt vielmehr durch empfehlende Beschreibung seines Apparates, der Erfinder die Garantie, diesen so vollkommen wie nur immer möglich gestaltet zu haben. Damit kann natürlich nicht gesagt sein sollen, dass nur ideale Apparate in Zeitschriften dürften beschrieben werden, vermieden aber sollte werden, dass nach kürzerer Zeit schon „Erfahrungen", „Verbesserungen", oder „Aenderungen" von Neuem den kostbaren Raum der Zeitschriften beengen.

Die von uns construirte Pumpe besteht aus zwei Theilen, der eigentlichen Pumpe nach dem Sprengel'schen Princip und dem selbstthätigen Quecksilberhebeapparat. Theoretisch

Digitized by Google

muss das Sprengel'sche Princip wie bekannt zum absoluten Vacuum führen, doch haften ihm zwei schwere Mängel an, die seine verbreitete Anwendung in der Praxis bisher hinderten. Einmal führt das fallende Quecksilber stets Luft mit, die es im Fallen an den Apparat wieder abgibt und zweitens hindert die im Fallrohr abgefangene Luft das Heruntergleiten des Quecksilbers in einem Maasse, dass bei der Kürze der angewandten Fallröhren, ein schnelles Arbeiten sich von selbst verbot.

Hier lagen also in der Pumpe selbst die Angriffspunkte für eine verbessernde Neugestaltung vor. Frühere Versuche waren dahin gegangen, die Leistungsfähigkeit durch Anwendung mehrerer Fallröhren zu erhöhen und durch vorheriges Auspumpen das Quecksilber von der mitgeführten Luft zu befreien. Beides setzt complicirte Einrichtungen voraus und solche müssen bei jedem practischen Apparat vermieden werden.

Zwei Wege sind gegeben ein schnelleres Arbeiten zu ermöglichen; einmal die Menge des zufliessenden Quecksilbers durch Verengerung des Zuflussrohres in der Weise zu regeln, dass niemals mehr zu als abfliessen kann und zweitens das Fallrohr um soviel zu verlängern, dass nicht zu befürchten ist, dass durch abgeschlossene Luftsäulchen das über die Barometerhöhe gehobene Quecksilber das Fallrohr gänzlich anfüllt und damit zeitweilig unwirksam macht. Zugleich wird durch Verlängerung des Fallrohres der wirkende Theil der Pumpe entsprechend vergrössert.

Beide Wege haben sich denn auch durchaus bewährt, ohne dass dadurch der Apparat an Einfachheit irgendwie eingebüsst hätte. Es wurde z. B. bei der Anwendung eines Fallrohres von 920 mm Gesammtlänge ein Apparat in 87 Minuten bis auf 0,3 mm ausgepumpt; derselbe Apparat wurde dagegen bei Verlängerung des Fallrohres auf 1240 mm in nur 22 Minuten, mit der sonst durchaus unveränderten Pumpe bis auf 0,2 mm entleert. Eine Verlängerung des Fallrohres über die angegebene Grenze hinaus, erhöht allerdings noch die Leistungsfähigkeit der Pumpe, der Apparat büsst jedoch dabei soviel an Handlichkeit ein, dass der Nutzen wieder aufgehoben wird.

Der zweite Mangel, das Mitführen von Luft durch das überfliessende Quecksilber, wird durch das Anbringen von zwei Luftfängen, in welche das Quecksilber gezwungen wird, durch

Digitized by Google

einen abgeschlossenen Raum verdünnter Luft überzufliessen, vollkommen gehoben, wie das die weiter unten anzugebenden Zahlen beweisen werden. Ein Anbringen von mehr Luftfängen macht den Apparat unhandlicher, zerbrechlicher und erschwert die Reinigung, ohne dass ein erheblicher Erfolg erzielt wird; das Anbringen nur eines Luftfanges vereinfacht zwar den Apparat, ist aber bei einer Pumpe, die für physikalische Zwecke dienen soll, nicht anzurathen, da der erreichbare Verdünnungsgrad wesentlich beeinträchtigt wird. Für chemische Zwecke, bei welchen es sich darum handelt, unter Durchleiten von Luft im Vacuum zu destilliren, genügt ein Luftfang vollkommen. Der mit einer solchen Pumpe zu erreichende Mindestdruck beträgt etwa 0,05 mm.[1])

Demnach nimmt für physikalische Zwecke die Pumpe folgende Form an: Von dem wenig erweiterten, obern Ende des Fallrohres *r* (Taf. I Fig. 9), zweigt sich seitlich ein doppelt rechtwinkelig gebogenes Rohr ab, das zu dem auszupumpenden Apparate führt; dieses Rohr trägt auf besonderem Schliff das Manometer *M* und nach unten gerichtet den Hahn mit Quecksilberverschluss *q*[2]), in das erweiterte Ende des Fallrohres mündet das aus dem zweiten Luftfange *e* austretende *U*-förmig gebogene Quecksilberzuleitungsrohr, dem die, in das Fallrohr reichende Düse vorgeschmolzen ist. Die beiden Luftfänge *e* und *f*, deren Construction aus der Zeichnung ersichtlich ist, sind durch ein etwa *S*-förmiges Rohr verbunden, welches, wie

1) Quecksilberpumpe zu chemischen Zwecken, vgl. Deutsch. Chem. Gesell. Berichte. Bd. 27. 1894. p. 1386.

2) Ueber Schliffe und Hähne unserer Construction, vgl. Zeitschrift f. Instrumentenkunde. Bd. 14. 1894. p. 21. In dem Referate über diese Arbeit: Zeitschr. f. physik. Chemie **14.** p. 183. 1894 bemerkt Hr. W. Ostwald: die Anordnung eines hohlen Hahnkükens „dürfte kaum neu sein", dass die Bemerkung richtig ist, lehrt jeder Holzhahn. Ja schon in dem 1857 aufgedeckten „Alemannischen Todtenfelde" von Ulm fand man, übrigens das älteste bekannte Exemplar, einen beinernen Fasshahn, der offenbar, wenn wir die Fig. 12 u. 13 der Taf. II zu Hassler's „Das Alemannische Todtenfeld bei Ulm" (Verhandl. des Vereins für Alterthum und Kunst in Ulm und Oberschwaben, 13. Bericht Ulm 1860) richtig deuten, ein hohles Küken gehabt haben muss. Wir haben uns also mit unserem luftdicht schliessenden Hahn mit Quecksilberverschluss offenbar eines Plagiates von irgend einem alten alemannischen Chrodobert oder Butilin schuldig gemacht.

Digitized by Google

die beiden Luftfänge, je einen aufrechtstehenden Stempel trägt, dem ein Glasbecher zur Aufnahme von Verschlussquecksilber umgeschmolzen ist. Die drei Stempel werden durch die übergeschliffenen Glashüte *h i k* verschlossen; diese sind, wie die Stempel mit Schlitzen versehen, die durch geeignete Drehung communicirend gestellt werden können. *f* trägt den zum Quecksilberreservoir *A* führenden dickwandigen Gummischlauch *l*, der durch die Klemme *c* verschlossen werden kann; es empfiehlt sich *nicht*, den Schlauch aus Sparsamkeitsrücksichten zum Theil durch ein Glasrohr zu ersetzen. Das Fallrohr *r* mündet in die Vorlegeflasche *b*. Dies ist die ganze Pumpe.

Die Einfachheit des Apparates ist ohne weiteres ersichtlich; die vielen Oeffnungen, die derselbe hat und die dennoch alle absolut luftdicht geschlossen werden können, gestatten, was nicht wenig wichtig, ein leichtes und vollkommenes Reinigen des Apparates; sie ermöglichen zugleich, was von noch grösserer Bedeutung, ein leichtes und vollkommenes Vortrocknen des gereinigten Apparates, was am einfachsten und sichersten geschieht durch Hindurchleiten eines Stromes trockener Luft nacheinander von den verschiedenen Oeffnungen aus. Der Gummischlauch *l* darf beim Ueberziehen über den Luftgang *f* nicht gefettet werden, so wenig wie die Glashüte gefettet werden dürfen; überhaupt muss Fetten an all' den Stellen, die mit dem Quecksilber in Berührung kommen, vermieden werden, dagegen steht dem Schmieren der Hähne, durch die nur Luft tritt, durchaus nichts im Wege. Auch das sonst gebräuchliche Benetzen vor dem Ueberziehen ist bei *l* zu vermeiden, doch wird diese, immer etwas gefahrdrohende Arbeit wesentlich dadurch erleichtert, dass der Schlauch durch Anwärmen vorher erweicht wird. Die gleiche Vorsicht hat man beim Lösen der Schläuche anzuwenden. Schlauch *l* und ebenso der bei *q* wird übergeschoben, bevor noch die Glastheile an dem Gestell befestigt sind.

Wäre die Pumpe mit Quecksilber gefüllt, und würde durch den Hahn *q* mittelst einer Wasserpumpe [1]) nach Möglichkeit evacuirt, *q* alsdann geschlossen und die Klemme *c* geöffnet,

1) Kleine, äusserst wirksame Wasserstrahlpumpen für diese Zwecke liefert Hr. Carl Kramer in Freiburg i. B. zu sehr billigen Preisen.

Digitized by Google

so würde durch den Luftdruck das Quecksilber von *A* über die Luftfänge nach *r* hinüberfliessen; das aus *C* ausfliessende könnte in einer untergestellten Flache aufgefangen und aus dieser nach *A* zurückgegossen werden, von wo aus dann das Spiel des Quecksilbers von neuem beginnen würde. Solche einfachste Pumpe für Handbetrieb ist von uns ebenfalls construirt worden [1]) und leistet, was Schnelligkeit des Arbeitens und Weittreiben der Verdünnung anbetrifft, ganz vorzügliche Dienste, hat jedoch den Mangel eben des Handbetriebes. Um diesen zu heben, ist der Pumpe ein zweiter besonderer Theil der Quecksilberhebeapparat angefügt worden, doch ist auch dieser auf das Einfachste gestaltet. Von *b* führt der Gummischlauch *S* in das Sammelgefäss *D*. Durch den mittleren Stutzen des eingeschliffenen Deckels dieses Gefässes führt bis dicht über den Boden desselben das, an der Austrittsstelle von *D* seitlich ausweichende Quecksilberheberohr *H*, das, Zerbrechlichkeit zu vermeiden bei *v* durch einen Gummischlauch verbunden, hart an den nach unten gerichteten Theil des seitlichen Stutzens *u* des Barometerrohrs *B* heranreicht.

Das Barometerrohr *B* taucht mit seinem unteren, hakenförmig gebogenen Ende in den röhrenförmigen Fortsatz des Quecksilberreservoires *A*; dieser Fortsatz ist angebracht und das Barometerrohr *B* verlängert, damit, falls einmal durch zu viel Quecksilber das Löchlein *o* in *H* verdeckt oder sonstwie verstopft würde, stets noch genug Quecksilber in *A* sich befindet um *B* bis zur Barometerhöhe damit zu füllen, so dass niemals Luft durch *B* gerissen werden kann. Oben weitet sich *B*, um das Uebers pritzen von Quecksilber zu vermeiden, noch einmal zu einer Kugel aus, welche an dem wagerecht gebogenen Röhrenfortsatz, den Dreiwegehahn 3 W_1 trägt. Der senkrecht gestellte Arm *m*, führt mittels eines dickwandigen Gummischlauches zu dem Hahn *q* und verbindet damit die beiden Theile der Pumpe. Der zweite wagerechte Arm von 3 W_1 führt über den, an dem Gestell befestigsten Präcisionshahn *Pr* und den zweiten Dreiwegehahn 3 W_2, ebenfalls mittels eines dickwandigen Schlauches zu der Trockenflasche P_2O_5, von welcher aus ein zweites Rohr zur Wasserpumpe leitet.

1) Vgl. Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unterricht, Octoberheft 1894.

Digitized by Google

Soll die Pumpe in Gebrauch genommen werden, so ist, wie bei allen anderen Pumpen auch, erste Bedingung, absolute Trockenheit des ganzen Apparates, worauf natürlich schon vor dem Beschicken mit Quecksilber Rücksicht zu nehmen ist. Deshalb wird zunächst Pumpe und Apparat durch vielfaches Entleeren mittelst der Wasserpumpe und Wiederanfüllenlassen mit einem langsamen Strome über Phosphoranhydrid geleiteter Luft getrocknet; dabei ist jedoch Bedacht zu nehmen, dass das Sammelgefäss *D* ausgeschaltet bleibt, wegen der Gefahr des Zertrümmerns durch den Luftdruck. Um aber dies Gefäss dennoch vollkommen trocken halten zu können, ist demselben der Einsatz *n* eingefügt, der ebenfalls mit Phosphorsäureanhydrid beschickt wird.

Das Füllen mit Quecksilber geschieht in folgender Weise: Durch den seitlichen Stuzen von *b*, wird die Flasche bis zur Ueberlaufstelle mit Quecksilber gefüllt mittels eines umgebogenen Trichters; das Gleiche geschieht mit *A* soweit, dass das Quecksilber etwa bis zur Höhe des Trägers steht. Ist das geschehen, so wird $3\ W_1$ so gestellt, dass die Verbindung der Pumpe über *q* mit der Wasserpumpe hergestellt ist, dagegen der ganze Hebeapparat ausgeschaltet bleibt. Es wird dann mit der Wasserpumpe soweit angesogen, bis das von *A* durch *l* nach *f* aufsteigende Quecksilber in dem Luftfang sichtbar wird. Dann wird die, um ein zu schnelles Aufsteigen zu verhindern, nur wenig geöffnete Klemme *c* ganz geschlossen und der Apparat wieder mit trockener Luft gefüllt. Die Glashüte *k i h*, die bisher geschlossen, nicht aber mit Quecksilber abgesperrt waren, werden nun so gestellt, dass von *k i* die Schlitze, mit denen in den Stempeln communiciren; *h* wird ganz abgehoben und ein zur Spitze ausgezogener Trichter auf den Stempel gesetzt. Durch diesen Trichter werden die Luftfänge gefüllt, dabei drängt das Quecksilber die Luft zu den Stempeln hinaus, um erst in den Becher um *k* und um den in *i* überzufliessen. Durch Drehung der Hüte um 180° werden dieselben nacheinander geschlossen; das übergeflossene Quecksilber dient als Sperrflüssigkeit. Ist endlich auch *l* bis zum Rand gefüllt, so wird *h* aufgedrückt und *l* oberhalb der Klemme mit breiter Hand zusammengepresst, sodass das Quecksilber durch die Schlitze austretend in den Becher um *h* ge-

Digitized by Google

langt. Während noch die eine Hand um den Schlauch *l* gelegt bleibt, wird nun auch *h* noch um 180° gedreht; damit ist die Pumpe gefüllt und zum Gebrauch fertig. Der sich in der Beschreibung etwas verzwickt ausnehmende Vorgang des Füllens, spielt sich thatsächlich schnell und ohne Schwierigkeit ab. Stellt sich beim Arbeiten heraus, dass nicht genügend Quecksilber in der Pumpe ist, so kann durch die seitlichen Stutzen von *A* und *b* nachgefüllt werden; ist im Gegentheil etwas zuviel vorhanden, so ermöglicht der Stutzen *r'* an *A* mühelos den Ueberschuss zu entfernen.

Soll die Pumpe in Thätigkeit gesetzt werden, so wird zunächst durch geeignete Stellung von *q* und 3 W_1, bei welcher der Hebeapparat ausgeschaltet bleibt, mit der Wasserpumpe bis zur Wirkungsgrenze derselben vorgepumpt, während welcher Operation die Klemme bei *c* geschlossen bleibt. Ist das Ziel erreicht, so wird *q* um 180° gedreht und 3 W_1 so gestellt, dass *n* und der verbindende Schlauch nach *q* ausgeschaltet ist, dagegen nun der Hebeapparat mit der Wasserpumpe communicirt. Wird dann die Klemme *c* geöffnet, so strömt das Quecksilber von *A* durch die Luftfänge nach *r* über und das Pumpen beginnt. Schon bei dem Vorpumpen mit der Wasserluftpumpe machen sich in den Luftfängen durch die Verminderung des Druckes Luftbläschen bemerkbar, die sich zunächst in den Stempeln ansammeln und wie das ja gerade die Aufgabe der Luftfänge ist, im Verlaufe des Arbeitens sich noch mehren. Dieselben beeinflussen jedoch die Leistungsfähigkeit der Pumpe in keiner Weise, auch dann noch nicht, wenn die Luftfänge bis zur Hälfte mit Luft gefüllt erscheinen. Trotzdem ist es gut beim Füllen auf möglichst vollkommenes Austreiben der Luft Bedacht zu nehmen, da damit die Arbeit des Anfüllens der Luftfänge möglichst herausgeschoben wird; übrigens arbeitet eine Pumpe mit einer Füllung der Luftfänge, wenn sonst nichts dazwischen tritt, etwa vier Wochen.

Von *b* fliesst das Quecksilber durch *s* nach *D* über, um sich dort anzusammeln. Die Wasserpumpe saugt einmal durch *B* das Quecksilber aus *A* in die Höhe und würde in *H* ebenfalls das Quecksilber aus *T* nur bis zur Barometerhöhe heben, wenn nicht am unteren Ende das kleine Löchlein *o* in *H* angebracht wäre. Durch dieses Löchlein strömen neben dem

von unten eintretenden Quecksilber, unter gewöhnlichem Druck stehende Luftbläschen in *H* ein, die sich entsprechend der, durch die Wasserpumpe erzielte Verdünnung ausdehnen und damit zugleich das Quecksilber heben, sodass *H* mit einer Reihe, in lebhafter Bewegung über und neben einander befindliche Säulen, von abwechselnd Luft und Quecksilber gefüllt ist, die in ihrer Gesammthöhe die Barometerhöhe bei Weitem überschreiten. Das gehobene Quecksilber fällt durch den Stutzen und in den erweiterten Theil von *B*, um sich dort, die mitgeführte verdünnte Luft in diesem evacuirten Raum abgebend, auf dem Barometer zu sammeln und von dort nach *A* abzufliessen, dieses immer von neuem füllend. Von *A* gelangt das Quecksilber wie früher durch die Luftfänge, wo ihm bei *k*, *i* und *h* zum zweiten, dritten und vierten Male Gelegenheit gegeben wird, mitgeführte Luft an Vacua abzugeben, nach *r* und *b*; von da wieder in das Sammelgefäss *D*, um dann von Neuem gehoben zu werden. In diesem beständigen Kreislauf beruht das selbstthätige Arbeiten der Pumpe. Das Quecksilber *tropft* nicht etwa wie bei den andern Sprengel'schen Pumpen in das Fallrohr *r* hinein, sondern es fliesst in starkem Strome durch die Düse, sodass in der Minute etwa 1000 cm^3 durch das Fallrohr gleiten; zu dem Heben der gleichen Menge werden etwa 8 l Luft verwendet.

Ein grosser Vortheil der Pumpe besteht einmal in dem stetigen Wirken des überströmenden Quecksilbers. Dabei wird thatsächlich die ganze Zeit zur Arbeit des Pumpens verwendet, während bei allen Verdrängungspumpen der bei Weitem grösste Theil der Zeit, der auf das Heben und Senken des Quecksilbers verwendet wird, für das eigentliche Pumpgeschäft verloren geht und nur ein sehr beschränkter Zeittheil dem Saugen zu Gute kommt. Gerade bei grossen Verdünnungen aber, wie wir das an der Durchgangsgeschwindigkeit verdünnter Luft durch Glasröhren nachgewiesen haben, bedarf es eines nicht geringen Zeitaufwandes, den Druck auszugleichen.

Ein weiterer Vorzug darf in der selbstthätigen Regulirung der Pumpe gesehen werden, die, hat die Arbeit einmal begonnen, keinerlei Wartung bedarf. Je mehr Quecksilber durch *H* gehoben wird, um so mehr muss auch nach *r* überströmen, d. h. ändert sich die Leistung der Wasserpumpe im Sinne

Digitized by Google

einer Steigerung, so wird auch die Quecksilberpumpe schneller arbeiten und umgekehrt. Hört die Wasserpumpe durch irgend einen Zufall ganz zu arbeiten auf, so stellt auch die Quecksilberpumpe ihre Thätigkeit ein, um sie erst mit der Wasserpumpe wieder und dann selbstthätig aufzunehmen. Ein vollkommen gleichmässiges Arbeiten ist wegen der Abhängigkeit vom Druck bekanntlich bei Wasserpumpen schwer zu erzielen, um aber ein solches bei der Quecksilberpumpe zu erreichen, ist der am Gestell angebrachte Präcisionshahn *Pr* dem Hebeapparat vorgelegt worden. Die eigenthümliche Construction desselben gestattet eine äusserst feine Einstellung und Zeiger und Theilung erlauben stets, leicht den Punkt bester Arbeitsbedingung wieder zu finden, der dann erreicht ist, wenn jeweilen das Quecksilberniveau in *A* sich fast constant erhält. Natürlich kann auch mit der Wasserpumpe regulirt werden, doch ist dieselbe bei nur wenig geöffnetem Hahn für Druckschwankungen alsdann viel empfindlicher. Um die Höhendifferenz zwischen dem Niveau des Quecksilbers in *A* und der Ueberlaufstelle, von der die Schnelligkeit des Wirkens der Pumpe bedingt ist, ohne Aenderung der Quecksilbermasse variiren zu können, ist *A* mit dem ganzen Hebeapparat auf einen leicht beweglichen Schlitten gesetzt.

Wie schon gesagt ist der höchste Effect dieser wie jeder andern Quecksilberpumpe nur zu erreichen, wenn Pumpe und Apparat so gut wie absolut trocken sind; deshalb sind überall da, wo das Quecksilber mit der äussern Luft in Berührung kommen muss, $CaCl_2$ Röhren vorgelegt worden, auch ist es gut, die zum Heben des Quecksilbers benutzte Luft durch Hindurchleiten von Schwefelsäure und Ueberleiten über Phosphorsäureanhydrid, was am besten vermittelst zweier grösserer Flaschen geschieht, zu trocknen. Zudem muss unter allen Bedingungen, soll die höchste Leistungsfähigkeit erreicht werden, dem auszupumpenden Apparat noch ein Rohr mit Phosphorsäureanhydrid, das gleichzeitig mit evacuirt wird, vorgelegt werden.

Unter Anwendung dieser Vorsichtsmassregeln aber gelingt es dann, die Verdünnung, man darf fast sagen beliebig zu steigern; die von uns erreichte Maximalleistung lag *unter 0,000003 mm*, damit war die Ablesungsgrenze des Volumometers

Digitized by Google

erreicht; *und zwar wurde dieser ausserordentliche Verdünnungsgrad von einem ± 400 cm³ haltenden Apparat in 30 Minuten erzielt.* Dazu ist es nicht nothwendig, Quecksilber von ausserordentlicher Reinheit zu verwenden, auch mit sichtbar unreinem Quecksilber gelingen ausserordentlich weitgehende Verdünnungen ohne Schwierigkeit, nur werden dieselben natürlich nicht in ganz so kurzer Zeit erreicht.

Da es auf ein sehr genaues Innehalten der durch vielfaches Studium als die am wirksamsten gefundenen Verhältnisse ankömmt, so wird jedes einzelne Exemplar in unserm Laboratorium auf seine Leistungsfähigkeit geprüft und mit einer Prüfungsbescheinigung versehen. Dabei ist als Minimalleistung festgesetzt worden: 500 cm³ des Mc. Leod'schen Volumometers zuzüglich des Lumens des Rohres mit Phosphorsäureanhydrid und der sonstigen Nebenapparate, müssen von der Wirkungsgrenze der Wasserpumpe an in 5 Minuten bis auf 1 mm und in weiteren 20 Minuten mit dem Volumometer gemessen bis auf 0,002 mm Druck evacuirt werden. Es sind das Resultate, die mit keiner Pumpe sonst wohl erreicht werden können, zumal bei einer Anwendung von nicht mehr als etwa 10 kg Quecksilber. Der Preis des Apparates darf mit 220 Mk. als ein geringer bezeichnet werden; die Fabrikation für Deutschland hat Herr Carl Kramer in Freiburg i. Br., für Oesterreich die Firma Lenoir & Forster, Waagasse 5 in Wien übernommen.

Basel, im Mai 1894.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1894. ANNALEN № 10.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 53.

1. *Ueber reines Wasser; von F. Kohlrausch und Ad. Heydweiller.*

(Der k. Preussischen Akademie der Wissenschaften im Auszug vorgelegt am 29. März 1894.)

Wasser, welches in der Luft destillirt ist, zeigt auch bei Anwendung der grössten Vorsichtsmaassregeln eine electrische Leitfähigkeit (bei 18°; Quecksilber als Einheit) nicht unter[1])

$$0{,}7 \cdot 10^{-10}.$$

Destillation in einem Vacuum von etwa 0,01 mm Hg führte dagegen zu[2])

$$0{,}25 \cdot 10^{-10};$$

die Untersuchung wurde aber durch die Löslichkeit des Glases behindert. Da das damals, vor zehn Jahren, gebrauchte Gefäss durch ständige Füllung mit Wasser erheblich verbessert worden ist, so haben wir den Versuch, reines Wasser zu erhalten, erneuert, und mit gutem Erfolge.

Wir sind jetzt zu einem sechsmal kleineren Leitvermögen gelangt, nämlich zu

$$0{,}04 \cdot 10^{-10}.$$

Die Temperatur beeinflusst diesen Werth in hohem Maasse, so dass derselbe bei 0° etwa 0,014, dagegen bei 50° 0,18 wird.

1) F. K., Pogg. Ann. Erg. Bd. 8. p. 1. 1876.

2) F. K., Wied. Ann. **24.** p. 48. 1884. Wenn nichts anderes bemerkt wird, so gelten die in dem vorliegenden Aufsatz mitgetheilten Leitfähigkeiten stets für 18°. — Der Werth 0,25 war wieder nur als eine obere Grenze aufzufassen. Wenn hin und wieder ein anderer Gebrauch von demselben gemacht worden ist, so lag eine Berechtigung dafür nicht vor. Aus den damaligen Beobachtungen verschiedener Destillate bei zufällig gegebenen verschiedenen Temperaturen auf den Einfluss der letzteren zu schliessen, war noch gewagter, wie man aus dem Aufsatz selbst übrigens schon sehen konnte.

Einen grossen Temperatureinfluss hat nun die Dissociationstheorie voraus gesagt.[1]) Wir haben die van't Hoff'sche Dissociationsformel auf unsere Beobachtungen angewandt, wobei neue Bestimmungen der Beweglichkeit von H und OH in verschiedenen Temperaturen zu Grunde gelegt wurden. Die Uebereinstimmung ist eine überraschend grosse.

Daran anschliessend machen wir zum Schluss den Versuch, den in unserem Wasser noch vorhandenen Einfluss von Verunreinigungen auf das Leitvermögen zu eliminiren, und zwar auf Grund eines dem Temperaturcoefficienten mit zunehmender Verunreinigung empirisch zukommenden Ganges und des theoretischen Temperaturcoefficienten. Diese Betrachtung führt zu einem Leitvermögen des reinen Wassers gleich

$$0{,}036 \cdot 10^{-10},$$

sodass die Extrapolation von unserem besten Wasser aus nur 10 Proc. beträgt und wohl nur einen unerheblichen Fehler bewirken kann.

Der Rest von fremden Bestandtheilen in unserem Wasser ist danach nur auf einige Tausendtel Milligramm im Liter zu schätzen. Die Kleinheit dieser Zahl wird z. B. dadurch illustrirt, dass sie etwa 10000mal kleiner ist, als das von Wasser aus der Atmosphäre absorbirte Luftgewicht.

Den Abschluss bildet eine Tabelle über den auf den obigen Grundlagen gefundenen Dissociationsgrad des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Neu und von Interesse ist noch erstens der Einfluss der *Berührung mit der Luft* auf die Leitfähigkeit des Wassers; zweitens eine merkwürdige bedeutende, *vorübergehende Vermehrung, welche das Leitvermögen durch dauernden Stromschluss erfahren kann.* Diese beiden Punkte sind künftig noch eingehender zu behandeln.

Nicht überflüssig ist ferner hervorzuheben, dass das *Ohm'sche Gesetz* auch für reines Wasser seine Giltigkeit bewahrt.

1. Zeit-Einfluss des Glases auf das Wasser.

Bezüglich des Vacuumdestillators wird man für unsere Zwecke das Glas nicht umgehen können. Seit der früheren

1) Arrhenius, Stockholmer Förhandl. p. 95. 1893; Ztschr. f. phys. Chem. 11. p. 805. 1893.

Digitized by Google

Arbeit sind in der Herstellung guter Gläser erhebliche Fortschritte gemacht worden. Trotzdem ist es uns nicht gelungen, mit Destillirvorrichtungen neueren Datums zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Freilich sind die besten Sorten wegen ihres Wärmeausdehnungscoefficienten leider für das Einschmelzen von Platin und damit für unsere Zwecke ungeeignet.

Es war nur das alte, jetzt 10 Jahre lang gewässerte Glas, welches sich bewährte, und zwar von den beiden damals gebrauchten Gefässen nur das eine Exemplar (Fig. 1, p. 5). Wir wollen hier gleich über den Zustand des Wasservorrathes in diesem Gefässe berichten, den man von Zeit zu Zeit untersuchte, nachdem man das Ganze gemischt hatte. Das Leitvermögen betrug:

Füllung *A*		Füllung *B*	
1893 Oct. 25	$0{,}28 \cdot 10^{-10}$	1894 Jan. 5	$0{,}17 \cdot 10^{-10}$
1893 Dec. 1	0.49	1894 Jan. 20	0,40
1894 Jan. 4	0.87	1894 März 2	1,07
Mittl. tägl. Zunahme	$= + 0{,}009 \cdot 10^{-10}$		$+ 0{,}017 \cdot 10^{-10}$

Und zwar wurden in diesen Zeiträumen mit Füllung *A* etwa 20, mit *B* etwa 50 Destillationen mit je viertel- bis halbstündiger Erwärmung auf 35 bis 55° und sonst noch viele Erwärmungen vorgenommen. Wegen der durchschnittlich höheren Temperaturen bei Füllung *B* ist der Zuwachs hier grösser.

Die bei gewöhnlicher Temperatur in dem Electrodengefäss gelegentlich länger stehenden Destillate, etwa 15 ccm, zeigten eine tägliche Vermehrung des Leitvermögens zwischen 0,007 und 0,010, im Mittel um $0{,}009 \cdot 10^{-10}$. Hiernach sind vorkommendenfalls kleine Zeitcorrectionen angebracht worden. Die benetzte Glasfläche hatte etwa 35 cm². Vergleicht man diese Zahlen mit anderen Beispielen[1]), so findet man, dass nur ein Theil der in der letzten Zeit dargestellten Specialgläser den Vergleich aushält. Man sieht also, wie jahrelanges Auswässern einer Glasfläche die Löslichkeit fast auf Null herabdrücken kann.

Dass dies andererseits nicht mit allen Gläsern gelingt,

1) F. K., Wied. Ann. **44.** p. 584. 1891.

Digitized by Google

zeigt das andere Exemplar der Destillirvorrichtungen, dessen Löslichkeit nach eben so hartnäckigem Auswässern immer noch eine relative grosse ist, sodass es für uns unbrauchbar war.

2. Die Reinigung von Wasser durch Ausfrieren.

Die Destillation des Wassers in der Luft lässt zweifellos in dem Destillate flüchtige, also für unseren Zweck besonders nachtheilige, fremde Bestandtheile zurück (wie man daraus sehen kann, dass ein noch so gutes destillirtes Wasser, wenn man von ihm aus destillirt, immer ein schlechtes Anfangsproduct liefert). Da es nun wahrscheinlich ist, dass die von Nernst[1]) empfohlene Reinigung durch Ausfrieren diese Verunreinigungen theilweise beseitigen wird, so haben wir für die Füllung unseres kleinen Destillirkolbens nur Wasser benutzt, welches man nach dem Destilliren ein- oder zweimal in einer guten Flasche mit Helmverschluss hatte ausfrieren[2]) und dann in mässiger Temperatur wieder zergehen lassen.

Verbessert wurde das ursprüngliche Wasser ($K.10^{10} = 1$) hierdurch in der Regel; aber nicht sehr bedeutend, nämlich nicht unter $K.10^{10} = 0{,}8$. Schütteln dieses Productes vor der Wasserluftpumpe verminderte das Leitvermögen 1 einmal auf 0,72. Entweder also beseitigt das Ausfrieren die flüchtigen fremden Stoffe doch nicht so vollständig oder es werden solche aus der Luft sehr rasch wieder aufgenommen (vgl. auch § 4).

Wenn also hiernach das Ausfrierenlassen einem guten Destillat nicht mehr viel genützt hat, so wird ersteres, vorsichtig gehandhabt, doch in Ermangelung einer guten Destillireinrichtung dazu dienen können, schlechteres Wasser erheblich zu verbessern.

Als überraschendes Beispiel der Art soll noch mitgetheilt werden, dass gewöhnliches *Natur-Eis* geschmolzen ein Leitver-

---

1) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 8. p. 120. 1891.

2) Um das leicht vorkommende Zerspringen der Flasche zu vermeiden, muss man den, in einer Kältemischung vor sich gehenden Gefrierprocess nicht unterbrechen, darf z. B. bei dem gelegentlichen Herausnehmen der Flasche zum Zwecke des Nachsehens dieselbe nicht unten mit der Hand berühren. Wenn auch nur an einer kleinen Stelle der Wandung Eis geschmolzen ist, so tritt bei dem Wiedererstarren dort leicht eine Zerdrückung ein.

Digitized by Google

mögen $2 . 10^{-10}$ zeigte, kleiner als der durchschnittliche Betrag destillirten Wassers sein dürfte. Das Wasser, aus welchem jenes Eis ausgefroren war, hatte sicher über $300 . 10^{-10}$ gehabt.

3. Der Destillirkolben.

Eine Kugel und ein kleineres Gefäss mit Platinelectroden sind durch eine Röhre mit verticalem T-Ansatz verbunden, der zum Füllen dient. Ein an denselben seitlich angeblasenes Rohr dient zum Anschmelzen an die Glasfeder, welche zur Quecksilberluftpumpe führt.

Fig. 1 ist das alte, von uns meistens gebrauchte Gefäss im fertigen Zustande; Fig. 2 eine neue Form im Zustande vor dem Anschmelzen und Füllen, die wir herstellen liessen, erstens, um weniger enorme Widerstände zu bekommen, und

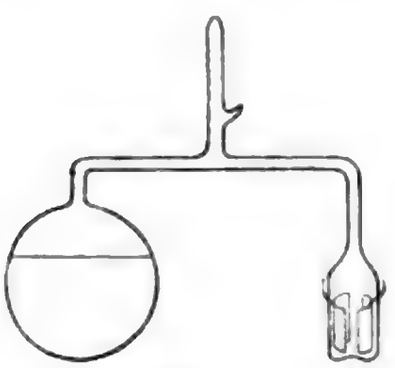


Fig. 1.

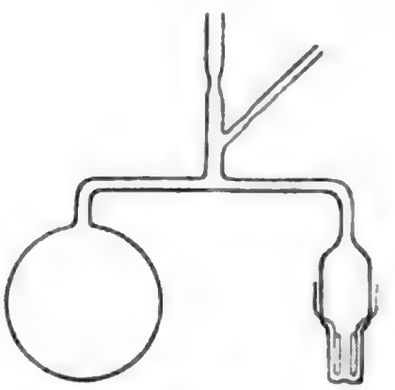


Fig. 2.

zweitens, um von dem Destillate eine beträchtliche Menge rückdestilliren zu können (§ 9).

Die Electroden waren in 1 platinirt, in 2 blank.

Widerstands-Capacität des Gefässes. Dieselbe wurde mit verdünnten KCl-Lösungen ($^1/_{100}$ und $^1/_{50}$ norm.) für Nr. 1, gefüllt, zu 0,00001733, nach dem Schluss der Versuche durch Vergleich mit einem bekannten Gefäss zu 0,00001732 S. E. bestimmt, mit einer Unsicherheit etwa von $\pm\,^1/_2$ Proc. Für verschiedene Füllungshöhen über den Electroden wurde ferner aus Beobachtungen eine Tabelle entworfen, die aber hier nur bei einigen Vorversuchen gebraucht wird. Alle Werthe stimmten noch gut mit den vor 10 Jahren überein.

Angaben für die anderen Gefässe sind unnöthig.

Digitized by Google

4. Der Einfluss der atmosphärischen Luft auf das Wasser.

Die diesbezüglichen Erfahrungen haben uns überrascht.

1. *Verbesserung des Wassers durch das Evacuiren.* Durch die Manipulation des Einfüllens war das Wasser im Destillirkolben in der Regel wieder auf etwa $K = 10^{-10}$ gestiegen. War dasselbe dann vor der Quecksilberluftpumpe (§ 5) $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Stunden unter Erwärmung auf 30° bis 40° evacuirt gewesen, so *fand man das Leitvermögen auf* 0,2, *ja einmal auf* $0{,}17 \cdot 10^{-10}$ *vermindert*, was um so auffälliger ist, als die Glaslösung durch das Erwärmen bedeutend vermehrt sein musste.

Man kann hieraus entnehmen, dass das Leitvermögen eines guten destillirten Wassers grösstentheils von flüchtigen fremden Stoffen herrührt.

2. *Einfluss der Atmosphäre auf reines Wasser.* Man hatte in dem (evacuirten) Electrodengefäss ein gutes Destillat und liess nun die Luft, bei geöffnetem Fenster, vorsichtig eintreten, indem man einen Sprung an der Spitze des Ansatzrohres bewirkte und die letztere dann behutsam abhob. Dann begann das Leitvermögen alsbald zu steigen. Zwei Beispiele (Tab. I) mögen dies illustriren.

Tabelle I.

Bei 14,6°:			Bei 16°:		
min			min		
0	$K \cdot 10^{10} =$	0,100	0	$K \cdot 10^{10} =$	0,047
4		0,129	0,5	ganz kleine Oeffnung	0,050
9		0,143	2		0,063
13		0,189	5		0,072
14,5	geschüttelt	0,216	6	kurz geschüttelt	0,100
18,5	viel geschüttelt	0,350	8,7	viel „	0,223
23	„ „	0,418	15	„ „	0,310
68	ruhig gestanden	0,431	22	ruhig gestanden	0,310
71	viel geschüttelt	0,463	128	„ „	0,319
118	„ „	0,532	275	„ „	0,364
	bei 18°	0,58	284	viel geschüttelt	0,384
			300	grosse Oeffnung	0,385
			365	ruhig gestanden	0,42
			490	geschüttelt	0,46
			17h bis 21h		0,56
			Durch Temperatur-Differenz eine Circulation der Luft bewirkt		
			29h		0,58
			42h		0,59
				bei 18°	0,62

Digitized by Google

Man wird hieraus den nämlichen Schluss ziehen wie aus Nr. 1, nämlich: die blosse Berührung reinen Wassers mit der Atmosphäre bewirkt ein Leitvermögen 0,5 bis $0{,}6 \cdot 10^{-10}$.

Um zu entscheiden, ob dies blos von der atmosphärischen Kohlensäure herrührt, die nach den Bunsen'schen Absorptionszahlen zu etwa 0,8 mg/l aufgenommen werden würde, müsste man das Leitvermögen kennen, welches im Wasser durch eine gemessene Spur CO_2 bewirkt wird. Oder man müsste kohlensäurefreie Luft zutreten lassen und deren Einfluss beobachten.

Nach § 8 würde man nicht für unmöglich halten, dass schon die Sauerstoffabsorption das Leitvermögen beeinflusst.

Die gemachten Erfahrungen werden hoffentlich dazu beitragen einer anderen Frage näher zu treten, nämlich nach der Ursache der bekannten Depression des Leitvermögens sehr verdünnter, insbesondere saurer oder alkalischer Lösungen; eventuell auch, das letztere von der Depression befreit zu ermitteln, ohne welche Kenntniss eine abschliessende Erforschung der Ionen-Geschwindigkeiten nicht möglich ist.

Wenn einerseits künstlich hergestelltes Wasser die Reinheit des unsrigen nicht erreicht haben dürfte, so kann man wegen des atmosphärischen Einflusses nun auch als sehr wahrscheinlich ansehen, dass so reines Wasser, wie es durch die Destillation im Vacuum erhalten worden ist, auch in der Natur nicht vorkommt. Denn nach § 14 wird man eine Leitfähigkeit $0{,}6 \cdot 10^{-10}$ auf Verunreinigungen von fast 150fachem Betrage derer in unserem reinsten Wasser zurückführen, so dass selbst atmosphärische Niederschläge in vielen Meilen Höhe stärker verunreinigt sein werden, als das Destillat im Vacuum.

5. Das Evacuiren.

An eine Quecksilberluftpumpe wurde ein flaches Doppelgefäss mit reiner concentrirter Schwefelsäure mittelst einer Kundt'schen Glasfeder angeschlossen. Die Schliffe an der Pumpe waren mit der von Röntgen empfohlenen Mischung aus gleichen Theilen Wachs und Vaselin gedichtet, welche weniger flüchtige Theile enthält, als das gebräuchliche Luftpumpenfett. An den Zu- und Ableitungsschliff des Schwefel-

säuregefässes selbst kamen die sehr zweckmässigen Quecksilberdichtungen nach Lehmann und Kahlbaum.[1])

Die Schwefelsäure hat eine Oberfläche von etwa 150 qcm. Sie wurde unter gelegentlichem Erwärmen auf 30° bis 40° zunächst 1 bis 3 Tage für sich evacuirt; eine Vorsichtsmassregel, die nicht überflüssig zu sein schien, denn die Säure gab merkliche Mengen von Gas ab. Während des späteren Auspumpens des Wassergefässes kühlte man sie mit Eis.

Der kleine Destillirkolben (§ 3) wurde mittelst seines seitlichen Ansatzes durch eine 3 m lange Glasfeder mit dem einen Schliff des Schwefelsäuregefässes verbunden und blieb dann noch einmal einige Zeit mit einem guten Wasser ganz gefüllt stehen.[2]) Nach dessen Entleerung füllte man durch das verticale Rohr das ausgefrorene Versuchswasser ein und zog das Rohr mit der Stichflamme ab.

Das Wassergefäss wurde nun an die Schwefelsäure angeschlossen. Der Weg vom Wasser bis zu der Säure betrug wie gesagt 3 m, von da zur Luftpumpe 2 m. Da nun sofort mit dem Evacuiren begonnen wurde und da bis zum Schluss ein kräftiger Dampfstrom von dem Wasser ausging, so ist das Herübertreten flüchtiger Bestandtheile von der Säure oder den Hähnen zum Wasser ausgeschlossen gewesen.

Man evacuirte dann, während das Gefäss mit einer Flamme oder in einem Wasserbade auf 30° bis 40° erhalten wurde, längere Zeit, jedenfalls so lange, bis keine merkliche Gasmenge mehr entwich, und schmolz das Seitenrohr des Gefässansatzes ab. Bei den beiden Füllungen A und B unseres alten Gefässes dauerte der Vorgang $^1/_2$ bezw. $1^1/_2$ Stunden; $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ der Wassermenge mag dabei fortgegangen sein.

Das erzielte Vacuum. Dasselbe kann man einfach schätzen: Man erwärmt die Kugel einige Minuten lang mit der Hand; dabei nimmt das abdestillirende Wasser die ganze Luft mit in

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Inst. **2.** p. 83. 1882; Kahlbaum, ibid. **14.** p. 21. 1894.

2) Bei einigen von den späteren Versuchen mit neuen Glaskolben wurde diesem Vorspülwasser, um Kohlensäure sicherer zu beseitigen, etwa $^1/_{100\,000}$ Aetzkali zugesetzt. Da die neuen Kolben aber an sich keine guten Resultate gaben, so bleibt unentschieden, ob eine solche Massregel anzurathen ist.

Digitized by Google

das Electrodengefäss, wo man sie absperrt und die Grösse der unter den Druck der Wassersäule gesetzten Luftblase schätzt. Bei der ersten Füllung (A) z. B., welche $^1/_2$ Stunde vor der Quecksilberpumpe evacuirt war, umfasste die Blase unter 18 cm Wasserdruck oder 1,3 cm Quecksilberdruck etwa $^1/_2$ ccm. Das entspricht also $^1/_{120}$ ccm atmosphärischer Luft, oder da der wasserfreie Raum etwa 150 ccm betrug, einem Vacuum von $^1/_{15000}$ Atm. oder 0,04 mm Quecksilberdruck.

Bei der Füllung B (Dauer des Erwärmens $1^1/_2$ St.) war die ebenso gemessene Luftblase nur etwa 2 cbmm gross, was also ein Vacuum von etwa 0,0002 mm Hg bedeutet.

Ein anderes Gefäss gelang es einmal bis zu einer Luftblase, die nur auf $^1/_8$ cbmm geschätzt wurde, zu evacuiren. Diese wurde unter dem Wasserdruck bald, unter der Wirkung eines Wasserstosses sogar momentan, absorbirt.

6. Die Destillation im Vacuum.

Das leere, eventuell mit einem Vordestillat gespülte Electrodengefäss kommt in eine Kältemischung von -2^0 bis -7^0, die Kugel mit dem Wasser in ein Bad von 35 bis 52°. Das Eis wurde etwas bewegt, um das Abschmelzen zu verhindern. Wollte man voll destilliren, so wurde auch die Biegung am Halse mit Eisstücken bedeckt. Das Verbindungsrohr war natürlich auf der Seite der Kugel etwas nach unten geneigt.

Die Destillation war je nach der Temperatur in einer Viertelstunde bis halben Stunde beendigt. Sieden trat ebensowenig ein wie Gefrieren.

Schliesslich bevorzugten wir die grossen Temperaturdifferenzen, welche Zeit sparten und mindestens keine schlechteren Resultate gaben als die kleinen. Die besten Destillate wurden bei etwa $+50$ und -7^0 erhalten.

Alsdann kühlte man im Wasserbade oder unter der Wasserleitung, wobei man aber bei grosser Temperaturdifferenz nicht zu stark schütteln darf, damit nicht stossweises Sieden und Uebers pritzen eintritt.

Nach längeren Pausen ist es gut, den Hals des Electrodengefässes und seine Biegung einige Zeit vorzuwässern. Es scheint sich durch die Feuchtigkeit eine Schicht löslicheren

Digitized by Google

Glases zu bilden, die nicht ganz rasch abgespült wird. Einige hunderttausendstel Milligramm genügen, um eine merkliche Verschlechterung des Destillates zu bewirken. Wenigstens haben wir so schliesslich die oft beobachtete Thatsache erklärt, dass nach einer Pause von mehreren Tagen erst etwa die dritte Destillation das erreichbare kleinste Leitvermögen gab.

7. Die Widerstandsbestimmung.

Das Gefäss ist im Petroleumbade mit Thermometer untergetaucht. 10 bis 12 min etwa waren nothwendig, um grössere Temperaturverschiedenheiten auszugleichen.

Da Widerstände bis über $10 . 10^6$ Ohm zu messen waren, so konnte man nicht mehr sicher mit Wechselströmen beobachten.[1]) Es wurde daher ein sehr empfindliches Galvanometer mit leichtem, nach W. Thomson mit Magneten beklebtem und luftgedämpftem Spiegelchen von etwa $^2/_3$ sec Schwingungsdauer in die Brücke eingeschaltet und die Messung mit ganz kurzen Stromstössen ($< 0{,}1$ sec) ausgeführt. Der Brückendraht auf Marmorwalze war 3 m lang, hatte 12 Ohm Widerstand und war auf der Seite des Wassers durch einen neunfachen angeschalteten Widerstand vergrössert. Auf der anderen Seite befand sich als Vergleichswiderstand in der Regel ein Stück von 30 000 Ohm, aus 0,07 mm dickem Nickelindraht (Obermaier in Nürnberg) nach Chaperon sorgfältig unifilar abwechselnd gewickelt.

Selbstinduction und Capacität dieses Widerstandes waren unmerklich. Die Polarisation der Electroden störte auch in keiner Weise, was bei der Schwäche der Ströme durch das Wasser zu erwarten war. Die kurzen Ströme brachten überhaupt keine wahrnehmbare Polarisation zu Stande. Man wechselte übrigens mit der Stromrichtung oft ab.

Aus der Widerstandscapacität des Gefässes und der Cohn-Arons'schen Dielectricitätsconstante des Wassers berechnet sich die electrostatische Capacität unserer Electroden im Wasser ungefähr gleich 40 cm. Diese hätte man compensiren können; das war indessen nicht einmal nöthig, da bei der Nebenschaltung eines Luftcondensators von dreifacher Capacität noch kein Einfluss der letzteren zu spüren war.

1) F. K., Wied. Ann. **49.** p. 225. 1893.

Digitized by Google

Von der Abwesenheit von Fehlerquellen überzeugten wir uns noch durch die Ersetzung unseres Stromschlüssels durch den bekannten Doppelschlüssel der Brücke, der dieselben Resultate gab.

Diese Einzelheiten sind hier aufgeführt, da nach der früheren Anwendung des gleichen Verfahrens vor 10 Jahren Bedenken gegen dasselbe ausgesprochen wurden, die aber bei so grossen Widerständen völlig unbegründet sind.[1])

Für Isolation wurde durch Kochen der Stromschlüssel in Paraffin gesorgt und auch die nothwendigen Isolationen an der Brückenverbindung wurden oft geprüft und tadellos befunden.

Als Stromerreger dienten in der Regel 16 Volt einer Spamer'schen Chromsäurebatterie.

Es war merklich gleichgültig für die gefundene Brückeneinstellung, ob man bis zu 4 Volt hinunter oder bis zu 120 Volt hinaufstieg, sodass also das *Ohm'sche Gesetz innerhalb dieser Grenzen (d. h. etwa 3 bis 100 Volt/cm) auch für das reine Wasser gültig erscheint.*

Eine Fehlerquelle ganz unerwarteter Art, nämlich eine Widerstandsverminderung, welche durch dauernden Stromschluss eintritt (§ 8), bemerkten wir sehr bald und vermieden dieselbe durch ganz kurzen Schluss. Wenn aus Versehen die Verbindung einmal längere Zeit gedauert hatte, so wurde der Versuch abgebrochen.

8. Ueber die durch längeren Stromschluss bewirkte Widerstandsverminderung des Wassers.

Die soeben als eine zu vermeidende Fehlerquelle erwähnte, ganz überraschende Erscheinung verdient offenbar eine grössere Aufmerksamkeit. Es möge hier vorläufig eine Aufzählung einiger von uns beobachteter Thatsachen Platz finden.

Es handelt sich dabei offenbar um eine wirkliche Aenderung des Leitvermögens, denn die Bestimmung des Widerstandes so beeinflussten Wassers mit verschiedenen electromotorischen Kräften oder auch mit Wechselströmen führte zu merklich denselben Zahlen. Wir wollen die beobachteten Aenderungen

1) Foussereau, Thèses etc. p. 62. Paris 1885.

der Stromstärke, welche bei längerem Schluss einer constanten Säule durch das Wasser eintraten, deswegen gleich so interpretiren.

Die Zunahme des Leitvermögens konnte über 100 Proc. betragen.

Nach Aufhören des Stromes verliert sich die Steigerung des Leitvermögens allmählich und scheint nach längerer Zeit, unter Umständen mehreren Stunden, ganz zu verschwinden.

Schütteln beschleunigt im allgemeinen das Verschwinden.

Wird durch unbenutztes Wasser ein Strom constanter Richtung geschickt, so steigt das Leitvermögen zunächst an, nach einer mit der Stromstärke veränderlichen Zeit eine Grenze erreichend.

Commutiren des Stromes beschleunigt im Anfang das Ansteigen, pflegt dann aber einen partiellen Rückgang zu bewirken. Die nachfolgenden Beobachtungen wurden an einem sehr reinen Wasser mit 40 Volt als Stromerregern und einer anfänglichen Stromstärke von etwa 0,00001 Amp. gemacht. Nach je 120 sec wurde der Strom rasch commutirt.

Nach	0	10	20	30	40	60	90	120 sec
$K \cdot 10^{10} =$	0,042	43	45	46	47	48	49	49
commut.		50	52	53	54	53	51	50
„		53	57	59	59	58	55	53
„		57	60	61	60	56	51	49

Die Maximaländerung betrug also fast 50 Proc.

Nach Unterbrechung dieses 12 min dauernden Stromes stieg das Leitvermögen in den ersten 2 min wieder auf 0,055, um dann in 1 Stunde auf 0,049, in 2 Stunden auf 0,046, in 6 Stunden auf 0,045, d. h. mit Rücksicht auf die durchschnittliche Vermehrung des Leitvermögens durch Glasauflösung nahe zu dem Ausgangswerth zu sinken.

260 Volt gaben mit einem anderen Destillate:

nach	0	10	30	90	150	180 sec
$K \cdot 10^{10} =$	0,043	47	48	49	51	51

War das Leitvermögen bereits durch vorausgehende Ströme geändert, so kann ein neuer Strom in sehr kurzer Zeit ein Maximum bewirken, worauf das Leitvermögen unter Umständen bis unter den Ausgangswerth zurückgeht.

Die stärkste Vermehrung, nämlich

in 10 min von $K \cdot 10^{10} = 0{,}13$ auf 0,31

erhielten wir einmal unter Anwendung von 16 Volt, die alle 2 min commutirt wurden. Nach jedem Commutiren entstand zunächst eine Abnahme, der eine verstärkte Zunahme folgte.

Auch gutes *destillirtes Wasser in Luft* liess solche Stromwirkungen erkennen.

Die Ursache derselben suchten wir erst in einer durch den Strom primär bewirkten Constitutionsänderung des Wassers. Der Einfluss eines Wechsels der Stromrichtung aber scheint zu beweisen, dass es sich um einen von den Electroden ausgehenden Vorgang handelt. Wahrscheinlich werden electrolytische Zersetzungsproducte durch den Strom in die Flüssigkeit getrieben, aus welcher sie sehr langsam wieder verschwinden.[1])

Die Erscheinung ist eines eingehenden Studiums werth und wird vielleicht auch auf die Frage, ob Gase die Leitfähigkeit beeinflussen, Licht werfen können.

9. Vorversuche.

Das reinste Wasser wurde erst nach monatelangen Versuchen erhalten; über die unvollkommeneren Resultate braucht grossentheils nur summarisch berichtet zu werden.

Zu diesen gehören die Destillationen von der *ersten Füllung des alten Gefässes* (p. 216 u. 217) am 18. Oct. 1893, die aber doch manches lehrreiche enthalten.

Der Wasservorrath dieser Füllung hatte nach dem Evacuiren ein Leitvermögen von nur $0{,}2 \cdot 10^{-10}$. Die ersten sechs Destillate bis 29. Oct. gaben nun alle ein schlechteres Wasser als das genannte, nämlich vom Leitvermögen[2]) $K = 0{,}27$ bis $0{,}31 \cdot 10^{-10}$.

Bald stellte sich nun heraus, dass diese Destillate sich mit der Zeit von selbst besserten, Nr. 2 z. B. in zwei Tagen von 0,30 auf $0{,}15 \cdot 10^{-10}$. Temperaturerniedrigungen des Destillates, welche alsdann vorgenommen wurden, verursachten kleine zurückbleibende, aber sich wieder verlierende Vergrösserungen von K, sodass wir auf constitutive Nachwirkungen von Tem-

1) Die soeben von Lehmann beschriebenen hübschen Erscheinungen bei dem Stromdurchgange durch gefärbtes Wasser stützen diese Auffassung. (Wied. Ann. **52.** p. 455. 1894).

2) Immer bei 18° verstanden.

peraturänderungen verfielen. Als dann ausserdem noch die Einwirkungen dauernder Ströme (§ 8) sich herausstellten, wurden wir in solchen Auffassungen noch bestärkt.

Indessen erwies diese Vermuthung sich bald als Täuschung. Die Zusammenfassung der Thatsachen deutete darauf hin, dass lediglich Hin- und Herdestillationen zwischen den beiden Gefässen die Veränderlichkeit bewirkten: in dem Wasser waren leitende Bestandtheile enthalten, flüchtiger als das Wasser selbst. Daraus erklärte sich, dass das Leitvermögen des Destillates grösser war, als dasjenige des Wasservorrathes, ferner dass ersteres beim Stehen, d. h. bei dem Abdestilliren der leitenden Theile besser wurde, dass das Leitvermögen nach dem Abkühlen des Destillates zunächst wieder gestiegen war, endlich, dass absichtliches Nachdestilliren dann alsbald eine Verschlechterung bewirkte.

Nachdem dies erkannt war, konnte man nun das Destillat durch folgenden Process verbessern. Man kühlte nämlich die Kugel um einige Grade ab und schüttelte dabei, um die Oberflächen immer zu erneuern. Dies führte bei Destillat Nr. 3 bis zu $K = 0{,}11$ und bei späteren Destillaten bis zu $0{,}08 \cdot 10^{-10}$.

Aber diese Werthe konnten nur geschätzt werden, denn der Wasserstand sank bei dem Rückdestilliren bis an und unter den Rand der Electroden und dann konnte man die Widerstandscapacität eben nur noch schätzen. Spätere Destillate waren von vornherein besser, aber doch nicht unter $0{,}11 \cdot 10^{-10}$.

Versuche mit neuen Gefässen. Diese waren von Hrn. Schilling in Gehlberg hergestellt und seitdem 3 Monate hindurch ausgewässert. Vier verschiedene Füllungen, deren Vaccuum nachher auf $^1/_{15000}$ bis $^1/_{10}$ Atmosphäre geschätzt wurde, das letztere, beste von unseren Resultaten durch zweistündiges Evacuiren erreicht, lieferten sofort Destillate, die besser waren, als die vorigen Anfangswerthe, nämlich von $K = 0{,}20$ bis $0{,}12 \cdot 10^{-10}$. Der Versuch, auch diese durch Rückdestilliren zu bessern, hatte aber einen geringfügigen Erfolg, wurde freilich auch durch den Einfluss der noch vorhandenen wenn auch geringen Glaslösung erschwert.

Man konnte aus allem diesen vermuthen, dass reines Wasser noch nicht vorlag.

Digitized by Google

9. Die endgiltigen Versuche.

Diese lieferte eine zweite Füllung des alten Gefässes am 5. Jan. 1894. Wir beschreiben auch die Aeusserlichkeiten, da die Ursachen, welche diesmal zum Ziele führten, uns nicht sicher erkennbar sind.

Das Gefäss war gestern geöffnet, mit frischen ausgewässerten Ansatzstücken versehen worden und stand seitdem wieder mit einem guten Wasser gefüllt. Ein vor 8 Wochen ausgefrorens, in einer Gehlberger Helmflasche aufbewahrtes Wasser, welches immer noch nur $0{,}75 \cdot 10^{-10}$ zeigte, liess man nochmals ausfrieren, wodurch das Leitvermögen freilich nicht weiter verkleinert wurde. Das Evacuiren der hiervon gemachten Füllung dauerte $1^1/_2$ Stunden, das zurückgebliebene Luftbläschen (§ 5) hatte Stecknadelknopfgrösse, entsprach also einem Luftdruck über dem Wasser von der Grössenordnung $^1/_{4000}$ mm. Das evacuirte Wasser hatte $K = 0{,}18 \cdot 10^{-10}$. Es stieg während der folgenden Versuche in 2 Monaten auf $1{,}1 \cdot 10^{-10}$. Der Luftdruck blieb dabei merklich ungeändert.

Gleich Destillat Nr. 1 gab $K = 0{,}075 \cdot 10^{-10}$. Es wurden in 2 Monaten 45 Destillationen ausgeführt, *die nun zunächst mit Vorrücken der Zeit ein immer besseres Wasser lieferten*, nach längerer Pause allerdings nur, wenn man mehrmals hintereinander destillirt hatte (§ 6). Im Anfang konnte man die Werthe durch Rückdestilliren (p. 222) noch ein wenig verbessern; als das Wasser besser geworden war, half diese Maassregel nicht mehr merklich. Es gab:

Tabelle II.

Nr.	nach Tagen	$K \cdot 10^{10}$ des Vorraths	$K \cdot 10^{10}$ des Destillates	Nr.	nach Tagen	$K \cdot 10^{10}$ des Vorraths	$K \cdot 10^{10}$ des Destillates
1.	0	0,17	0,075	27.	24	0,57	0,0409
3.	1	0,18	0,069	31.	31	0,69	0,0409
7.	10	0,35	0,058	35.	39	0,82	0,0405
13. 14. 15.	16	0,43	0,044	36.	39	0,82	0,0404
20. 21.	22	0,53	0,0425	42.	55	1,05	0,0407
23.	23	0,55	0,0412				

Nach etwa 30 Destillationen innerhalb eines Monates war also eine untere Grenze erreicht worden. Der kleinste erreichte Werth ist

$$K_{18} = 0{,}0404 \cdot 10^{-10}.$$

Der Wasservorrath war damals auf $0{,}8 \cdot 10^{-10}$ gestiegen.

Nach dem früher Gesagten (p. 222) ist zu schliessen, dass die flüchtigen leitenden Bestandtheile mit der Zeit vermindert wurden. Die einzige auf bekannte Vorgänge sich beschränkende Annahme zur Erklärung scheint darin zu bestehen, dass diese Spur leitender flüchtiger Substanz aus einem Rest von Kohlensäure bestand. 1/50000 mg oder 1/100 cbmm davon würde vielleicht ausreichen, um die Erscheinungen zu erklären. Andererseits traten nun aber aus dem Glase wahrscheinlich noch Spuren alkalischer Bestandtheile in Lösung, *welche die Kohlensäure festlegten.* Wenn diese Erklärung zutrifft, so kommt also das sonderbar klingende Resultat heraus, dass das reinste Wasser schliesslich der Löslichkeit des Glases zu verdanken war.

11. Der beobachtete Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen des Wassers.

Es wurden in dieser Richtung Destillate von verschiedener Güte untersucht. Die Ergebnisse sind sehr merkwürdig, indem sie von allem sonst bekannten abweichen.

Schwierigkeiten boten sich nur in höheren Temperaturen durch die Glaslösung und nicht weniger durch die kaum zu vermeidenden Destillationen zwischen dem Electrodengefäss und der Kugel. Man muss unter allen Umständen rasch verfahren. Sichere Resultate aber erzielten wir auch dann nur durch den nach und nach gelernten Kunstgriff, bei dem Temperaturwechsel immer darauf zu sehen, dass der Wasservorrath keine höhere Temperatur bekam als das Destillat, damit keine Nachdestillation eintrat. Ausserdem wurde das Electrodengefäss immer bis in den Hals gefüllt und durch die so hergestellte kleine freie Oberfläche die Hin- und Herdestillation eingeschränkt. Bei den ersten Versuchen wurden diese Vorsichtsmaassregeln noch nicht beobachtet, sodass die Resultate mit den schlechteren Wassern weniger zuverlässig sind. Bei weitem am sichersten bestimmt ist der letzte Werth in Tab. III.

In niederer Temperatur nimmt die Dampfspannung und noch mehr die Löslichkeit des Glases so stark ab, dass die gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln genügen.

Beobachtungen um 18°. Gewöhnliches gutes „Wasser“ pflegt

Digitized by Google

einen relativen Temperaturcoefficienten zu haben in der Nähe des Werthes[1])

$$\frac{1}{K}\frac{dK}{dt_{18}} = 0{,}024.$$

Hieran schliessen sich unsere schlechteren Wasser an. Mit wachsender Reinheit aber wächst dieser Coefficient bedeutend, um schliesslich bis über das Doppelte zu steigen. Wir leiten aus unseren Beobachtungen ab:

Tabelle III.

für $10^{10}K =$	0,	270	152	123	103	097	080	054	045	0,0415
$\frac{1}{K}\frac{dK}{dt_{18}} =$	0,0	27	28	33	36	33	40	48	53	0,0532
$10^{10}\frac{dK}{dt_{18}} =$	0,00	73	42	41	37	32	32	26	24	0,00221
berechnet	0,00	71	46	40	36	34	31	25	23	0,00227

Es hat, da man die Natur der Verunreinigung nicht kennt, an sich wenig Interesse, den Gang des Temperatureinflusses mit der Reinheit des Wassers zu discutiren, ist aber für die Hauptfrage von grosser praktischer Bedeutung. Zu dem Zweck sind die Werthe dK/dt durch die empirische Formel

$$\frac{dK}{dt_{18}} = 0{,}0014.10^{-10} + 0{,}021\,.\,K \tag{1}$$

dargestellt und mit der Beobachtung verglichen (s. d. Tab.). Die Uebereinstimmung genügt den Verhältnissen. Dass sie für die schlechteren Wasser nicht so gut ist, erklärt sich aus den oben angeführten Umständen und ist für unsere Zwecke ohne Bedeutung.

Nimmt man K zusammengesetzt an aus dem Leitvermögen k des reinen Wassers und dem der Verunreinigung k', also

$$K = k + k' \qquad \frac{dK}{dt} = \frac{dk}{dt} + \frac{dk'}{dt} = a\,.\,k + a'\,.\,k'$$

und setzt nach (1)

$$\frac{dK}{dt_{18}} = a\,.\,k + a'\,.\,k' = 0{,}0014\,.\,10^{-10} + 0{,}021\,.\,k + 0{,}021\,.\,k',$$

so würden die ersten beiden Glieder rechts, insofern auch das constante Glied nur vom reinen Wasser abhängen würde, zusammen $a.k$ bedeuten und man hat

$$\frac{dK}{dt_{18}} = a.k + 0{,}021\,.\,k'. \tag{1a}$$

1) Vgl. auch Pfeiffer Wied. Ann. **31**. p. 831. 1887.

Digitized by Google

Der Temperaturcoefficient 0,021 der Verunreinigung hat, wie gesagt, nur eine empirische Bedeutung, schon deswegen, weil der Einfluss einer Verunreinigung verwickelt sein kann. Auf die empirische Verwendung der Formel kommt es aber auch einzig an.

11a. Weitere Temperaturgrenzen.

Einige Beobachtungsreihen an den besseren Destillaten mögen ausführlich mitgetheilt werden.

Bei deren Berechnung ist das unvermeidliche Ansteigen des Leitvermögens mit der Zeit zu eliminiren. Zu diesem Zweck kehrte man von Zeit zu Zeit zu der ursprünglichen Mitteltemperatur t_0 (ungefähr 18°) zurück. Den bis dahin erfolgten Zuwachs vertheilte man unter Rücksichtnahme auf die stattgehabten Temperaturen auf den verflossenen Zeitraum. Der so für den Augenblick einer Zwischenbeobachtung bei t_0 gefundene Zuwachs möge δ heissen, die Beobachtung selbst aber habe bei der Temperatur t stattgefunden. Dann nahm man für den Zuwachs den obigen Temperaturcoefficienten 0,021 an, d. h. man corrigirte das beobachtete Leitvermögen um

$$- \frac{1 + 0{,}021\,(t - 18)}{1 + 0{,}021\,(t_0 - 18)} \cdot \delta.$$

Ein gewisses Maass von Willkür ist nicht zu vermeiden, ist aber nicht so einflussreich, wie es auf den ersten Blick erscheint. Einige Proc. Unsicherheit mögen jedoch den um 50° gefundenen Werthen anhaften.

Als Normalwerthe, auf welche corrigirt wurde, gelten

25. Dec.	6. Jan.	22. Jan.	28. Jan. u. 14. Feb.
$K_{17} = 0{,}1160$	$K_{14} = 0{,}0633$	$K_{18} = 0{,}0450$	$K_{18} = 0{,}0415 \cdot 10^{-10}$

Die gross bez. klein gedruckten Zahlen (Tab. IV) sind die für die Beobachtungszeit beobachteten und interpolirten Normalwerthe. In der ersten Spalte stehen die Zeiten, zu denen das Electrodengefäss in das gewärmte oder gekühlte Bad kam.

Die Reihenfolge der Beobachtungen am 25. December ist insofern unzweckmässig, als man die Erwärmung der Abkühlung *voraufg*ehen liess, was in den späteren Reihen vermieden wurde.

Digitized by Google

Tabelle IV.

Temperatur und Leitvermögen verschiedener Destillate.

25. Dec.	t	$10^{14} \times K_t$	$10^{14} \times K_{17}$	K_t corr.
$6^h 13'$	14,80°	1020	1096	1081
18′				
34	28,2	1637	1110	1690
38				
47	37,8	2220	1160	2220
50				
7 7	29,15	1755	1190	1700
8				
28	16,90	1194	1198	1158
9 13	17,08	1200	1196	1164
17				
30	5,55	806	1196	779
35				
52	16.35	1168	1196	1132
6. Jan.			K_{14}	
$11^h 24'$	14,10	636	633	636
12 13	−2,07	326	634	325
34	−0,2	353	634	352
48	+3,15	406	634	405
1 3	8,84	514	634	513
8				
1 20	14,25	643	636	640
3 23	14,75	680	659	654
30				
46	22,81	959	676	907
52				
4 4	26,88	1133	706	1042
9				
23	12,58	674	711	600
27				
39	15,72	757	711	676
22. Jan.			K_{18}	
$11^h 14'$	17,50	429	440	439
41	6,96	248	443	253
12 10	18,72	465	447	468
23. Jan.				
9 40	16,13	408	451	407
42				
10 1	30,5	849	467	828
12				
25	16,42	442	478	414

28. Jan.	t	$10^{14} \times K_t$	$10^{14} \times K_{18}$	K_t corr.
$11^h 27'$	17,53°	403	413	405
57	3,6	187	415	187
12 10	4,75	198	415	198
22	6,57	220	415	220
47	17,78	412	417	410
50′				
1 8	26,25	648	425	636
20				
39	17,28	417	433	399
6 30	15.8	394	441	369
18				
7 27	51,2	1920	461	1842
29½	51.0	1951	475	1849
32	50,9	1969	487	1847
38				
51	18,78	540	522	431
57	18,39	535	524	425
8 1	18,40	532	524	422
14. Febr.			K_{18}	
11 23	16.9	390	415	390
52	−3,25	124	416	124
12 9	−1,9	134	416	133
29	+3,3	183	416	183
49	7,3	232	416	232
1 16	17,46	404	417	402
3 15	16,87	399	424	390
17				
27	34,8	967	436	938
31				
47	17,21	426	444	397

Digitized by Google

Weder um 0° noch um 4° herum findet man irgend eine Discontinuität, wie die Beispiele 6. Jan, 28. Jan. und 14. Feb. zeigen.

Die weitere Verwerthung der Zahlen s. in § 16.

12. Die Frage nach der Reinheit des erzielten Wassers.

Die letzten Destillationen haben nach Tab. II p. 223, wo alle Werthe aufgeführt sind, welche nicht aus bestimmten Gründen als zu grosse vermuthet werden konnten, zu einem nahe übereinstimmenden Wasser vom Leitvermögen 0,0404 bis $0{,}0409.10^{-10}$ geführt. Es fragt sich nun, wie nahe der kleinste erzielte Werth 0,0404 dem des reinen Wassers entspricht. Aus der Uebereinstimmung an sich kann man, wie bei den früheren Versuchen, nichts weiter schliessen, als dass die schliesslichen Destillate von gleicher Beschaffenheit waren. Jedenfalls war ferner die Verunreinigung sehr klein. Trotzdem könnte die durch sie bewirkte Leitung immer noch unendlich gross gegen diejenige des reinen Wassers gewesen sein.

Nun aber deuten die beispiellos grossen Temperaturcoefficienten (Tab. III), welche auftreten, wenn man sich diesen kleinen Leitfähigkeiten nähert, und welche doppelt bis über dreifach, um 50° herum (Tab. IV) mindestens sechsfach grösser sind als die relativen Temperatureinflüsse verdünnter Lösungen von Salzen, Säuren und Basen, doch darauf hin, dass man es jezt mit spezifisch anderen Verhältnissen zu thun hat.

Für das reine Wasser hat aber die Dissociationstheorie grosse Temperaturcoefficienten vorausgesagt. Wenn wir die Formeln dieser Theorie im Nachstehenden quantitativ verfolgen, so wird in der That die Wahrscheinlichkeit entstehen, dass unser kleinstes Leitvermögen demjenigen des reinen Wassers sehr nahe gekommen ist, und wir werden zu einem Wege gelangen, den Werth für das reine Wasser aus unseren Zahlen auf der Grundlage der Dissociationstheorie zu extrapoliren.

13. Leitfähigkeit des reinen Wassers und Temperatur nach der Dissociationstheorie.

Nach der Theorie von Arrhenius leiten nur dissociirte Molecüle. Als Ionen werden hier H und OH angesehen.

Digitized by Google

α sei die Anzahl der gespaltenen Wassergrammmolecüle oder die Menge abgespaltenen Wasserstoffes in g in der Volumeinheit (ccm).

Das Gesetz der unabhängigen Wanderung liefert dann das Leitvermögen k als

$$k = \alpha(u + v). \tag{2}$$

wo u und v die electrolytischen Beweglichkeiten von H und OH in verdünnter wässriger Lösung sind. Die letzteren setzen wir (auf Quecksilber bezogen) für 18°[1])

$$u = 290 \,.\, 10^{-4} \quad v = 165 \,.\, 10^{-4}, \quad \text{also} \quad u + v = 455 \,.\, 10^{-4}.$$

Um die Grössen auch für andere Temperaturen zu kennen, wurden später mitzutheilende Versuche an $^1/_{1000}$ Normallösungen von KOH, HCl und KCl angestellt. Die folgenden, hieraus abgeleiteten Ausdrücke beruhen auf der wohl nahe richtigen Annahme, dass das Ueberführungsverhältniss von Cl in KCl einen von der Temperatur unabhängigen[2]) Werth habe, nämlich 0,510 nach Hittorf. Dann fand sich mit hinreichender Näherung für die Temperatur t zwischen 0° und 40°

$$\begin{cases} 10^4 \,.\, u = 208 + 4{,}5 \,.\, t \qquad 10^4 \,.\, v = 111 + 3{,}0 \,.\, t, \\ \text{also } 10^4 \,.\, (u + v) = 319 + 7{,}5 \,.\, t. \end{cases} \tag{3}$$

Ferner hat van't Hoff mittels der von ihm auf den osmotischen Druck übertragenen Gasgesetze für einen binären Electrolyt die Beziehung von a zur absoluten Temperatur T abgeleitet[3])

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dT} = \frac{s}{2AR \,.\, T^2}, \tag{4}$$

wo A das Wärmeaequivalent der Arbeitseinheit, R die Gasconstante und s die Dissociationswärme des Molecüls bedeutet. Diese Beziehung ist schon von Arrhenius auf die Temperaturcoefficienten von Lösungen angewandt worden.[4])

---

1) F. K., Wied. Ann. **50.** p. 408. 1893. Es ist zu beachten, dass dort der Gehalt nach g-Aequivalenten im Liter gerechnet ist, während wir hier die Volumeinheit der Masseneinheit anpassen.

2) Vergl. auch Bein, Wied. Ann. **46.** p. 68. 1892.

3) Van't Hoff, Études de dynamique chimique, p. 127. 1884. Handl. **21.** Nr. 17, 1886.

4) Arrhenius Z. S. für physik. Ch. **4.** p. 96. 1889, und berichtigt ebenda. **9.** p. 339. 1892.

Digitized by Google

Unter Zugrundelegung von g und cm wird

$$\frac{1}{A} = 420 \,.\, 10^5 \frac{\text{cm.dyne}}{\text{g-Cal}} \quad \text{und} \quad R = 829 \,.\, 10^5 \frac{\text{cm.dyne}}{\text{g.Grad}} .$$

Als Dissociationswärme s des Wassers wird nach Arrhenius die Neutralisationswärme einwerthiger starker Basen und Säuren in verdünnter Lösung angesehen. Bestimmungen dieser Grösse liegen bekanntlich von J. Thomsen vor, nach denen aber s sich erheblich mit der Temperatur ändert. Thomsen[1]) fand für 10,14° $s = 14247$, für 24,6° $s = 13627$ g-Cal./g-Aequ. Weiteres scheint über den Gang von s nicht bekannt zu sein. Die lineare Abhängigkeit, welche den obigen Daten entsprechen würde, $s = 14681 - 42{,}8 \,.\, t$ ist für die Integration des Ausdruckes (4) nicht sehr bequem, ist obendrein sicher unrichtig, da sie schon für 340° $s = 0$ ergiebt. Eine verzögerte Abnahme ist also wahrscheinlicher. Auffälligerweise stimmt nun der Ausdruck

$$s = \frac{4045000}{T} ,$$

der zudem für die Formel der bequemste ist, sehr nahe mit den Beobachtungen.[2]) Wir wenden diesen an. Für das bei uns in Betracht kommende Intervall von 0 bis 50° weicht der Ausdruck von einer linearen Abnahme von s mit der Temperatur nur wenig ab.

Dann wird also nach Formel (4)

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{4045000 \,.\, 420 \,.\, 10^5}{2 \,.\, 829 \,.\, 10^5 \,.\, T^3} = \frac{1024700}{T^2} ,$$

woraus

$$\alpha = C \,.\, e^{-\frac{512300}{T^2}} = C \,.\, 10^{-\frac{222500}{T^2}} . \tag{5}$$

---

1) J. Thomsen, Thermochem. Unters. 1. p. 63. 1882. Die obigen Zahlen beziehen sich auf eine bei der Neutralisation entstehende etwa $^1/_3$ normale NaCl-Lösung. Auf eine Correction wegen unvollständiger Dissociation verzichten wir, denn nach Arrhenius (Zeitschr. f. phys. Chem. 9. p. 342. 1892) führt diese Correction gerade im vorliegenden Falle nicht zu einem befriedigenden Resultate.

2) Die obige Annahme der Proportionalität mit der reciproken absoluten Temperatur führt für 10,14° auf 14285, für 24,6° auf 13591.

Mit Rücksicht auf (2) und (3) wird also

6) $$k \,.\, 10^{10} = 10^6 \,.\, C \,.\, 10^{-\frac{222500}{(273+t)^3}} \,.\, (319 + 7{,}5 \,.\, t),$$

und

7) $$\frac{1}{k}\,\frac{dk}{dt} = \frac{1024700}{(273+t)^3} + \frac{7{,}5}{319 + 7{,}5\,.\,t}.$$

Wir werden den Versuch machen, aus (7) im Anschluss an unsere Versuche die Leitung in reinem Wasser zu ermitteln und dann den Factor C in (6) zu bestimmen.

14. Das Leitvermögen des reinen Wassers bei 18°.

Wir schlagen dazu den folgenden Weg ein.

Aus Formel (7) berechnet sich der theoretische Temperaturcoefficient des reinen Wassers für $t = 18^0$.

8) $$\frac{1}{k}\,\frac{dk}{dt} = 0{,}0581 \quad \text{oder} \quad \frac{dk}{dt_{18}} = 0{,}0581\, k.$$

0,0581 ist also der Zahlenwerth des Coefficienten a in Formel (1 a) (p. 225), welche also jetzt lautet, alles für 18° geltend:

$$\frac{dK}{dt} = 0{,}0581 \,.\, k + 0{,}021 \,.\, k'$$

oder, da $k' = K - k$,

$$\frac{dK}{dt} = 0{,}0371 \,.\, k + 0{,}021 \,.\, K,$$

woraus

$$k = \frac{1}{0{,}0371}\left(\frac{dK}{dt} - 0{,}021\, K\right).$$

Hieraus finden wir also das Leitvermögen k des reinen Wassers aus zusammengehörigen Werthen K und dK/dt unseres noch verunreinigten Wassers.

Setzen wir das zusammengehörige und am genauesten bestimmte Paar von Werthen des besten Wassers aus Tab. III ein [1]):

$$10^{10} \,.\, K = 0{,}0415 \qquad 10^{10} \,.\, \frac{dK}{dt} = 0{,}00221,$$

so finden wir für reines Wasser bei 18°

10) $$10^{10} \,.\, k = 0{,}0361.$$

1) Das Mittel aus allen Zahlen von Tab. III würde $10^{10} \,.\, k = 0{,}0378$ geben. Wir glauben aber, dass das letzte Paar von Werthen, wegen der viel grösseren Sorgfalt bei seiner Bestimmung den Vorzug verdient.

Digitized by Google

Hier liegt allerdings eine Extrapolation, aber doch nur eine solche von 15 Proc. zu Grunde.

Der für unser bestes Wasser gefundene Werth war nun (p. 223)

$$10^{10} . K = 0{,}0404.$$

Die fremden Bestandtheile hatten hiernach einen Zuwachs des Leitvermögens um

$$0{,}0043 . 10^{-10}.$$

bewirkt; wir wären dem Leitvermögen des reinen Wassers bis auf 10 Proc. nahe gekommen. Wenn es Salze waren, welche diesen Ueberschuss hervorbrachten, so wäre zu schliessen, dass der Gehalt an dieser Verunreinigung von der Ordnung 0,00000004 g-Aequ./Liter war, d. h. wenige Tausendstel mg/Liter oder in unserem Destillat von etwa 15 ccm einige Hunderttausendstel Milligramm betrug.

Bei den sorgfältigsten Destillationen in der Luft beträgt der Ueberschuss des Leitvermögens über 0,036 etwa 150mal mehr. Unser Wasser wäre also in diesem Sinne sovielmal reiner gewesen, als man es in der Luft erhalten kann.

15. Vollständiger Ausdruck für das Leitvermögen reinen Wassers.

Endlich bestimmen wir die Constante C in Formel (6) aus den zusammengehörigen Werthen $t = 18^0$ und $10^{10} . k = 0{,}0361$ und finden

$$10^6 . C = 0{,}03373. \tag{11}$$

Das Leitvermögen k reinen Wassers bei der Temperatur t wird also nach unseren Beobachtungen und nach der Dissociationstheorie dargestellt durch

$$10^{10} . k = 0{,}03373 . 10^{-\frac{222500}{(273+t)^2}} . (319 + 7{,}5\,t). \tag{12}$$

16. Vergleich mit der Erfahrung.

Für die Frage, ob die vorige Ableitung des Wertnes 0.0361 gegründet war, und als ein vortrefflicher Prüfstein für die Dissociationstheorie und ihre Folgerungen ist offenbar von grosser Bedeutung der Versuch, auch die Beobachtungen in den weiteren Temperaturgrenzen der Formel (12) anzupassen. Wir legen da hauptsächlich Gewicht auf die grosse letzte Beobachtungsreihe (26. Jan. und 14. Febr.) in Tab. IV p. 227,

wollen aber auch die anderen Reihen mit schlechterem Wasser heranziehen.

Das Leitvermögen der Verunreinigung bei 18° berechnen wir, wenn K_{18} für das gegebene Wasser gilt, als

$$k'_{18} = K_{18} - 0{,}0361,$$

und für eine andere Temperatur t (vgl. p. 225)

$$k'_t = k'_{18}\,(1 + 0{,}021\,(t - 18)).$$

Dies zu dem Ausdruck (12) für das Leitvermögen k des reinen Wassers addirt gibt also als Gesammtleitvermögen K_t bei der Temperatur t

$$K \cdot 10^{10} = 0{,}03373 \cdot 10^{-\frac{222500}{(273+t)^2}} \cdot (319 + 7{,}5t) + k'_{18}\,(1 + 0{,}021(t - 18)).$$

Von den in Tab. IV gegebenen Gruppen ziehen wir Jan. 22 und 23, sowie Jan. 28 und Febr. 14, welche Wasser von nahe gleichem Leitvermögen enthalten, je in eine Gruppe zusammen. Zur Abkürzung sind mehrere, zu nahe gleichen Mitteltemperaturen gehörige Werthe vereinigt worden.

Tabelle V.

Nr.	t	$10^{14} \cdot K$ beob.	$10^{14} \cdot K$ ber.		Nr.	t	$10^{14} \cdot K$ beob.	$10^{14} \cdot K$ ber.	
	25. Dec. $K_{18} = 1200$					22. u. 23 Jan. $K_{18} = 450$			
7.	5,55°	779	785	+ 6	2.	6,96°	253	249	− 4
1.	14,80	1081	1081	±	4.	16,13	407	409	+ 2
8.	16,35	1132	1137	+ 5	6.	16,42	414	415	+ 1
5. 6.	16,99	1161	1161	±	1.	17,50	439	439	±
2.	28,20	1690	1650	− 40	3.	18,72	468	466	− 2
4.	29,15	1700	1698	− 2	5.	30,5	828	822	− 6
3.	37,80	2220	2199	− 21					
						28. Jan. u. 14. Febr. K_{18} 415			
	6. Jan. $K_{18} = 743$				16.	−3,25°	124	117	− 7
2.	−2,07	325	316	− 9	17.	−1,90	133	128	− 5
3.	−0,20	352	346	− 6	18.	+3,30	183	178	− 5
4.	+3,15	405	403	− 2	2.	+3,60	187	182	− 5
5.	8,84	513	514	+ 1	3.	+4,75	198	195	− 3
10.	12,58	600	601	+ 1	4.	6,57	220	218	− 2
1. 6.	14,17	638	639	+ 1	19.	7,30	232	228	− 4
7.	14,75	654	654	±	8.	15,80	369	369	±
11.	15,72	676	679	+ 3	15. 21.	16,89	390	391	+ 1
8.	22,81	907	895	− 12	1. 5. 7. 20. 23.	17,45	403	403	±
9.	26,88	1042	1042	±	12. 13. 14.	18,52	426	427	+ 1
					6.	26,25	636	633	− 3
					22.	34,8	938	950	+12
					9. 10. 11.	51,0	1846	1888	+42

Digitized by Google

Die Uebereinstimmung in der letzten Gruppe ist, wenn man bedenkt, dass die Leitvermögen von -3^0 bis $+51^0$ *im Verhältniss* 1 : 15 *wachsen*, eine schlagende. Die Abweichung von 2 Proc. bei 51^0 würde durch die Unsicherheit der Beobachtung vollkommen erklärt werden. Uebrigens kann selbst eine Regelmässigkeit im Gange der Differenzen nicht überraschen, weil die der Formel zu Grunde liegenden empirischen Daten, nämlich erstens die Dissociationswärme mit ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und zweitens die Ionengeschwindigkeiten für H und OH doch nicht so sicher bekannt sind.[1])

Dass auch die Beobachtungen an den schlechteren Destillaten Jan. 6 und Dec. 25 noch einigermaassen stimmen, ist eine nicht zu unterschätzende Stütze für unser ganzes Verfahren, die Verunreinigung empirisch zu eliminiren. Dec. 25 beträgt die von dieser herrührende Leitung ja mehr als das Doppelte von der Leitung des reinen Wassers.

17. Die Dissociation des Wassers.

Die Menge α des in 1 ccm Wasser vorhandenen abspaltenen Wasserstoffes in Grammen berechnet man nach (5) und (11) aus

$$10^6\,\alpha = 0{,}03373\,.\,10^{-\frac{22500}{273+t^0}},$$

Multiplication von α mit dem Moleculargewicht des Wassers 18 liefert den Bruchtheil dissociirten Wassers oder den Dissociationsgrad γ.

Tabelle VI.[2])

	0^0	2^0	10^0	18^0	26^0	34^0	42^0	50^0
$10^{10}\,.\,\alpha =$	0,35	0,39	0,56	0,80	1,09	1,47	1,93	2,48
$10^{10}\,.\,\gamma =$	6,3	6,9	10,1	14,3	19,7	26,5	34,7	44,7

1) Die Rechnung unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit der Dissociationswärme von der Temperatur liefert die letzte Stelle nur um einige Einheiten anders.

2) Erlaubt man sich, nach der Formel weiter zu rechnen, so kommt

für	100^0	200^0	300^0	400^0
$10^{10}\,.\,k =$	0,91	4,9	18,2	36
$10^{10}\,.\,\alpha =$	8,5	34	71	109

Die Resultate für 100^0 werden noch einigermaassen stimmen; über die weiter oben liegenden wird man vorläufig kein Urtheil haben.

Digitized by Google

Aus den „beobachteten“ k würde man mittels Formel (2) und (3) p. 229 für die Dissociation fast dieselben Werthe ableiten, nämlich:

für	0°	2	10	18	26	34	42	50°
$10^{10}\alpha =$	0,36	0,40	0,57	0,80	1,10	1,45	1,91	2,44

$1000\,\alpha$ bedeutet die Concentration m einer solchen Lösung von H.OH nach gewöhnlicher Bezeichnung in g-Aequ./liter, also für 18° z. B. $m = 8.10^{-8}$, das ist etwa 300mal verdünnter, als eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Barium in Wasser.

In einem Kubikmeter Wasser sind bei 18° 0,08 mg dissociirten Wasserstoffes enthalten, bei 0° nur 0,036, bei 50° 0,24 und bei 100° nach der Formel 0,85 mg.

So klein diese Zahlen sind, so bedeuten dieselben nach unseren Vermuthungen über die absolute Grösse der Molecüle immer noch Milliarden von Atomen im Kubikmillimeter, also Abstände benachbarter Atome von der Ordnung der Lichtwellenlängen. In unserer Vorstellung oder auch der mikroskopischen Ansicht würden diese gelösten Wasserstoffatome sich von einer continuirlichen Raumerfüllung noch nicht unterscheiden. Dass das Ohm'sche Gesetz auch für diese Lösung merklich seine Gültigkeit bewahrt, ist nicht verwunderlich.

Nachdem Ostwald die Dissociation des Wassers aus Spannungsmessungen an einer galvanischen Combination aus Säure und Base mit Wasserstoff-Platinelectroden berechnet hatte, sind während des Verlaufes unserer Untersuchung mehrere Berechnungen von Arrhenius, Wijs und nach unserer ersten Veröffentlichung eine solche von Nernst mitgetheilt worden.[1]) Diese Berechnungen führen zu einer Dissociationszahl von derselben Ordnung wie die unserige.

Strassburg, Juni 1894.

---

1) Nernst, Zeitschr. für phys. Chem. **14.** p. 155. Mai 1894. Vgl. daselbst auch die übrige Literatur.

2. *Magnetische Experimentaluntersuchungen; von Carl Fromme.*

8. Abhandlung.

Ueber die Selbstinduction und electrostatische Capacität von Drahtrollen und ihren Einfluss auf magnetische Erscheinungen.[1])

§ 1. Für die genaue Messung galvanischer Leitungswiderstände mit Wechselströmen liegt das grösste Hinderniss in der Selbstinduction und electrostatischen Capacität der Widerstandsrollen. Es hat sich herausgestellt, dass eine Siemens'sche Rheostatenrolle schon anfängt, unbrauchbar zu werden, wenn ihr Widerstand sich dem Werth 2000 nähert. Da indessen bei einer Rheostatenrolle durch die bifilare Wickelung die Selbstinduction jedenfalls bis auf einen kleinen Betrag vermieden ist, so kann man die Ursache für die Unbrauchbarkeit der grossen Rheostatenwiderstände wohl nur in ihrer electrostatischen Capacität erblicken. Gelingt es, diese fortzuschaffen oder auf einen zu vernachlässigenden Betrag abzuschwächen, so sind der Anwendung der Wechselstrommethode bedeutend weitere Grenzen gesteckt.

Chaperon[2]) hat nun die Aufgabe dadurch gelöst, dass er die *bifilare* Wicklung der Widerstandsrollen, durch welche grosse Capacitätswerthe besonders begünstigt werden, aufgab, aber, um zu gleicher Zeit die Freiheit von Selbstinduction nicht zu verlieren, die Richtung der unifilaren Wicklung nach jeder Windungslage wechselte. Dass in der That durch diese Art der Wickelung das erstrebte Ziel, auch grosse Drahtwiderstände bei der Wechselstrommethode verwenden zu können, vollkommen erreicht wird, ist von Chaperon, Elsas und F. Kohlrausch experimentell erwiesen worden. Im Folgenden wird sich zeigen, dass die Chaperon'sche Art der Wickelung auch einer Prüfung auf magnetischem Wege Stand hält.

Die vorliegende Arbeit enthält die Untersuchung magne-

---

1) Eine kurze Mittheilung der erhaltenen Resultate findet sich in den Göttinger Nachrichten. 1894, math. phys. Classe. Nr. 2.

2) Chaperon, Compt. Rend. **108.** p. 779. 1889.

Digitized by Google

tischer Erscheinungen, welche von der Selbstinduction und der Capacität der benutzten Widerstände in hohem Maasse abhängig sind. Sie besitzen deshalb ausser dem rein magnetischen Interesse, welches sie bieten, auch einen Werth für unsere Kenntniss der Inductions- und Capacitätsverhältnisse von Drahtrollen.

§ 2. Wenn man die Intensität des magnetisirenden Stromes dadurch auf Null bringt, dass man in den Stromkreis *continuirlich und langsam* Flüssigkeitswiderstand einschaltet, so nimmt der zu magnetisirende Körper das unter den gegebenen Verhältnissen grösstmögliche permanente Moment an: PM_{Max}. Stellt man darauf den Strom nochmals her, unterbricht aber jetzt plötzlich (in unserem Falle gewöhnlich durch Trennung zweier sich berührender, schwach convexer, kleiner Platinflächen), so nimmt PM_{Max} um $\delta . PM$ ab, es resultirt ein kleineres permanentes Moment: $PM_{\text{Max}} - \delta . PM$. Es möge nun parallel zum Platinunterbrecher (von zu vernachlässigendem Widerstand) ein grösserer Widerstand geschaltet sein. Wird jetzt der Unterbrecher geöffnet, so sinkt die Intensität des magnetisirenden Stromes plötzlich nicht auf Null, sondern nur auf einen gewissen kleinen Werth, ausserdem bietet sich dem in Magnetisirungs- und Compensationsspirale entstehenden Extrastrom ein *geschlossener* Weg durch die Parallelleitung, wodurch der Abfall des Stromes und des magnetischen Moments verlangsamt wird. Wird dann der noch verbliebene Stromrest allmählich entfernt durch continuirliche und langsame Einschaltung von Widerstand im Flüssigkeitsrheostaten, so wird man erwarten, jetzt ein *kleineres* $\delta . PM$ als bei fehlender Parallelleitung zu finden. Diese Vermuthung wurde aber durch den Versuch als nur eingeschränkt richtig erwiesen.

Die Versuche sind grösstentheils mit dem in früheren Arbeiten viel benutzten Eisendrahtbündel in Paraffin angestellt, ausserdem wurden untersucht ein zweites Drahtbündel, ein Eisen- und ein Stahlstab. Die Stromquelle bildeten 5 Bunsen, welche fast immer genügten, die Körper mit permanentem Magnetismus zu sättigen, falls kein Rheostatenwiderstand in die Leitung eingeschaltet war. Das mit $W = 0$ im Drahtrheostaten, welchem dann continuirlich und langsam Flüssigkeitswiderstand so lange zugeschaltet wurde, bis die Strom-

stärke unmerklich war, erhaltene permanente Moment ist mit PM_{Max} bezeichnet. Die Herstellung dieses Werthes bildete den Ausgangspunkt jedes einzelnen Versuches.

§ 3. Ich bildete die Parallelleitung zuerst aus der Rolle $W = 5000$ S. E. meines Siemens'schen Rheostaten, welcher im Ganzen 10000 S. E. enthält. Mit Oeffnung des Platinunterbrechers sank also das temporäre Moment schon fast auf Null. Der ungetheilte Stromkreis enthielt einen Hartmann-Braun'schen Rheostaten mit Ohmwiderständen. Die magnetischen Momente sind, wie immer im Folgenden, in Scalentheilen angegeben.

Tabelle 1.

Drahtbündel in Paraffin. $PM_{Max} = 801$.

Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		0	5	10	15	20	23
$\delta . PM =$ Abnahme des PM_{Max}	Mit Parallelleitung	156,8	163,5	158,1	153,8	139,3	99.5
	Ohne Parallelleitung	119,5	120,2	123,1	109,6	81,0	67,6

Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		25	27	30	32	35	40
$\delta . PM =$ Abnahme des PM_{Max}	Mit Parallelleitung	55,3	81,0	80,8	76,2	29,3	22,5
	Ohne Parallelleitung	38,3	28,0	12,7	—	14,0	4,5

Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		50	60	70	80	100	120
$\delta . PM =$ Abnahme des PM_{Max}	Mit Parallelleitung	51,0	42,2	27,5	27,7	9,0	7,2
	Ohne Parallelleitung	30,0	12,3	28,2	32,0	26,9	22,4

Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		150	200	300	400	500	
$\delta . PM =$ Abnahme des PM_{Max}	Mit Parallelleitung	9,3	5,7	3,5	2,5	2,2	
	Ohne Parallelleitung	26,7	16,5	17,5	10,8	9,5	

Während also bei schwachen magnetisirenden Strömen, etwa von $W = 70$ an, die Anlegung der Parallelleitung in der That $\delta . PM$ verringert, ist der Erfolg bei den starken Strömen gerade der entgegengesetzte.

Digitized by Google

Um zu prüfen, ob auch andere Widerstände des Siemens'schen Rheostaten das unerwartete Verhalten des 5000er zeigten, wurde die folgende Versuchsreihe angestellt.

Tabelle 2.

$P\,M_{\text{Max}} = 799.$

a) Im Rheostaten der ungetheilten Leitung befinden sich $W = 0$ Ohm.

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	∞	7000 (5000 + 2000)	7000 (5000 + 1000 + 1000)	5100 (5000 + 100)	5000	5000 (2000 + 1000 + 1000 + 500 + ...)
$\delta . P\,M$	118,8	135,2	120,7	148,0	155,0	115,0

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	2000	2000 (1000 + 1000)	2000 (1000 + 500 + 200 + ...)	1000	1000 (500 + 200 + ...)	500
$\delta . P\,M$	117,4	94,3	90,7	69,0	68,0	42,2

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	500 (200 + 100 + ...)	200	200 (100 + 50 + ...)	150	100	50
$\delta . P\,M$	41,9	14,3	14,1	8,5	4,8	2,0

b) Im Rheostaten der ungetheilten Leitung befinden sich $W = 30$ Ohm.

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	∞	7000 (5000 + 2000)	7000 (5000 + 1000 + 1000)	5000	5000 (2000 + 1000 + 1000 + ...)	2000
$\delta . P\,M$	14,7	50,2	14,2	79,4	5,8	22,0

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	2000 (1000 + 1000)	2000 (1000 + 500 + ...)	1000	1000 (500 + 200 + ...)	0	
$\delta . P\,M$	− 6,8	− 7,5	− 8,8	− 9,1	− 9,3	

Ein negatives Vorzeichen von $\delta . P\,M$ bedeutet *Zunahme* des $P\,M_{\text{Max}}$.

Digitized by Google

c) Im Rheostaten der ungetheilten Leitung befinden sich $W = 100$ Ohm.

Widerstand der Parallel-leitung (S. E.)	∞	5000	5000 (2000 + 1000 + ..)	2000	2000 (1000 + 500 + ..)	0
$\delta . PM$	27,4	17,2	5,4	6,7	4,7	5,3

Die Versuche ergeben also, dass $\delta . PM$ nicht allein von der Grösse, sondern auch von der Zusammensetzung des die Parallelleitung bildenden Widerstands abhängt.

Im allgemeinen wächst, wie zu erwarten war, $\delta . PM$ mit dem Widerstand der Parallelleitung und die Werthe bleiben *unterhalb* desjenigen, welcher bei unterbrochener Parallelleitung ($W = \infty$) beobachtet wird. Eine Ausnahme machte jedoch in Tab. 2a und 2b der 5000er und in Tab. 2b auch der 2000er, bei ihnen ergeben sich grössere $\delta . PM$ als bei $W = \infty$. Dieses Verhalten ist aber nicht durch die Grösse, sondern durch die Beschaffenheit der beiden Widerstände bedingt: Sobald an Stelle des 5000er oder des 2000er die äquivalente Summe kleinerer Widerstände gesetzt wird, fallen die $\delta . PM$ erheblich kleiner aus. Ein Einfluss der Zusammensetzung des Widerstandes ist aber deutlich auch noch bei $W = 1000$ zu erkennen (94,3 gegen 90,7 und 69,0 gegen 68,0). Die grössten Werthe von $\delta . PM$ erhält man, wenn die Parallelleitung aus dem 5000er allein besteht. Fügt man zu diesem irgend einen anderen Widerstand hinzu, so wird $\delta . PM$ kleiner, auch dann, wenn der hinzugefügte der 2000er ist. Besonders auffällig ist der Einfluss der Zusammensetzung des Widerstandes, wenn sich $W = 30$ Ohm in der ungetheilten Leitung befinden (79,4 gegen 5,8). Hier tritt auch, wenn der Widerstand gleich oder kleiner als 2000 ist, und der 2000er selbst ausser Betracht gelassen wird, eine *Zunahme* von $\delta . PM$ ein. Es überwiegt also die specifische Wirkung der kleineren Kraft ($W = 30$) nach der grösseren ($W = 0$), welche sich in einer Zunahme des PM äussert[1]), über die aus dem raschen Abfall der magnetisirenden Kraft folgende Abnahme. Das findet natürlich um so mehr statt, je kleiner der Widerstand der Parallelleitung ist. Bei $W = 1000$ wird die Zunahme schon fast ebenso gross, wie bei

1) C. Fromme, Wied. Ann. **43.** p. 181. 1891.

Digitized by Google

$W = 0$, d. h. wenn *aller* Widerstand continuirlich und langsam eingeschaltet wird.

Es entstand nun die Frage nach dem Verhalten von *Stäben*.

Tabelle 3.

Eisenstab. $P M_{\text{Max}} = 470$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$.

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	∞	5000	5000 (2000 + 1000 + 1000 + ...)	2000	2000 (1000 + 500 + ...)	1000
$\delta . P M$	215,5	212,3	210,3	206,0	206,4	200,0
Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	1000 (500 + 200 + ...)	500	300	200	150	100
$\delta . P M$	199,5	192,5	183,3	174,8	168,1	159,0
Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	50	30	20	15	10	5
$\delta . P M$	134,8	113,3	88,5	74,7	44,1	9,0

Hier ist also die Zusammensetzung des Widerstandes fast ohne Einfluss, nur bei $W = 5000$ besteht ein solcher im geringen Betrage von 1 Proc.

$\delta . P M$ wächst continuirlich mit wachsendem Widerstande. Die Curve — Abscisse = Widerstand, Ordinate = $\delta . P M$ — verläuft durchaus regelmässig, sie steigt zunächst rasch an, nähert sich aber bald asymptotisch dem Werth 215,5 ($W = \infty$).

Bei einem *Stahlstab* war dagegen die Zusammensetzung des Widerstandes, welcher die Parallelleitung bildet, nicht gleichgültig und zwar bis zu $W = 500$ herab, wenn auch die Unterschiede überall nur klein sind.

Tabelle 4.

Stahlstab. $P M_{\text{max}} = 808$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$.

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	∞	7000 (5000 + 2000)	7000 (5000 + 1000 + 1000)	5000	5000 (2000 + 1000 + 1000 + ...)
$\delta . P M$	50,9	54,5	53,5	56,2	51,0

Digitized by Google

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	2000	2000 (1000 + 1000)	1000	1000 (500 + 200 + ...)	500	500 (200 + 100 + ...)
$\delta . PM$	54,0	51,0	47,1	45,2	38,2	36,8

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	200	200 (100 + 100)	150	100	50	
$\delta . PM$	18,7	18,4	11,3	3,5	0,2	

Ich gebe zum Schlusse noch das Resultat einiger Versuche mit einem anderen Eisendrahtbündel, bei welchem die specifische Wirkung der Widerstandsrollen $W = 5000$, $W = 2000$ und $W = 1000$ auf die Grösse von $\delta . PM$ besonders stark ist.

Tabelle 5.

Eisendrahtbündel. $PM_{max} = 928$. In der ungetheilten Leitung $W = 30$ Ohm.

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	∞	7000 (5000 + 2000)	7000 (5000 + 1000 + 1000)	5000	5000 (2000 + 1000 + ...)	3000 (2000 + 1000)
$\delta . PM$	43,7	64,2	42,4	121,8	29,3	31,7

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	3000 (2000 + 500 + ...)	3000 (1000 + 1000 + ...)	2000 (1000 + 1000)	2000	2000 (1000 + 500 + 200...)	
$\delta . PM$	17,8	12,7	37,8	3,3	1,5	

Ersetzt man also die Summe der kleineren Widerstände $W = 500 + 200 + \ldots = 1000$ durch den einzigen $W = 1000$, so erhält man eine grössere Abnahme von PM; ebenso wenn an Stelle von $W = 1000 + 1000 = 2000$ der eine $W = 2000$ oder an Stelle von $W = 2000 + 1000 + 1000 + 500 + \ldots = 5000$ der eine $W = 5000$ gesetzt wird.

§ 4. Wenn der Platinunterbrecher geöffnet wird, so gleicht sich ein Theil des Extrastroms im Unterbrechungsfunken aus, der andere fliesst durch die Parallelleitung. Je mehr im Funken übergeht, desto weniger durchfliesst also die Parallelleitung und desto geringer muss deren Einfluss auf die Grösse von $\delta . PM$

Digitized by Google

werden. Es war desshalb zu erwarten, dass die im Vorigen beschriebenen Erscheinungen sich von der Art der Unterbrechung abhängig zeigen würden. Bei der folgenden Versuchsreihe geschah die Unterbrechung, statt zwischen Platinflächen, durch Herausziehen eines Kupferdrahtes aus einem Quecksilbernapfe.

Tabelle 6.

Eisendrahtbündel der Tabellen 1 und 2. $PM_{Max} = 801$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$.

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	∞	5000	5000 (2000 + 1000 + 1000 + 500 + . . .)	2000	2000 (1000 + 1000	1000
$\delta . PM$	103,5	109,8	96,6	94,0	85,4	65,8

Widerstand der Parallelleitung (S. E.)	1000 (500 + 200 + . . .)	500	200	150	100	
$\delta . PM$	64,6	40,0	12,5	7,3	3,2	

Es sind also bei der Unterbrechung an Quecksilber sämmtliche $\delta . PM$ kleiner als bei Gebrauch des Platinunterbrechers (Tab. 2), was ich für fehlende Parallelleitung ($W = \infty$) schon früher[1]) nachgewiesen habe. Ein Einfluss der Zusammensetzung des Widerstandes zeigt sich auch jetzt noch, aber in viel geringerem Maasse. Während in Tab. 2 ein Unterschied der $\delta . PM$ von 35 Proc. bei $W = 5000$ und von 24 Proc. bei $W = 2000$ beobachtet war, je nachdem diese Widerstände in einem Stück oder getheilt die Parallelleitung bildeten, so beträgt der Unterschied hier nur 14 und 10 Proc.

§ 5. Die bis jetzt mitgetheilten Versuche lassen zwar kaum noch einen Zweifel darüber aufkommen, dass die abnorm hohen Werthe von $\delta . PM$, welche bei Gebrauch der Widerstandsrollen $W = 5000$ und $W = 2000$ des Siemens'schen Rheostaten auftreten, ihren Grund nicht in der Grösse des Widerstandes, sondern in der besonderen Beschaffenheit dieser beiden Rollen haben. Trotzdem habe ich es nicht für überflüssig gehalten, einige grosse, geradlinige Flüssigkeitswiderstände als

1) C. Fromme, Wied. Ann. **44.** p. 138. 1891.

Digitized by Google

Parallelleitung zu prüfen. Es waren dies gerade Glasröhren mit Cu-Electroden und mit $CuSO_4$-Lösung gefüllt, deren Widerstände sehr nahe *a*) 1100 *b*) 2000 und *c*) 10.000 S. E. betrugen. Parallelversuche mit diesen Widerständen und gleich grossen des Siemens'schen Rheostaten ergaben folgendes Resultat.

Tabelle 7.

Drahtbündel (vgl. Tab. 2). $P\,M_{Max} = 802$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$.

Widerstand in der Parallel-leitung	∞	5000 + 2000 + ... = 10000 S. E.	Röhre *a* ($W = 10000$)	2000 S. E. in 1 Stück	Röhre *b* ($W = 2000$)	1100 S. E. (1000 + 100)	Röhre *c* ($W = 1100$)
$\delta . P\,M$	117,5	119,8	112,4	115,0	88,5	72,3	69,2

Waren die Röhren zu zweien hintereinander oder parallel geschaltet, so ergab sich:

Widerstand i. d. Parallel-leitung	∞	R. *a* + R. *b* = 12000 S. E.	R. *a*, = 10000 S. E.	R. *b* + R. *c* = 3100 S. E.	R. *b* = 2000 S. E.	R. *b* | R. *a* = 1700 S. E.	R. *c* = 1100 S. E.	R. *b* | R. *c* = 700 S. E.
$\delta . P\,M$	117,5	115,2	112,5	97,8	88,1	85,4	69,8	54,3

Die letzte Zahlenreihe liefert, das $\delta . P\,M$ als Function des Widerstandes dargestellt, eine sehr regelmässig verlaufende, erst rasch, dann langsam ansteigende Curve, welche sich der im Abstande 117,5 zur Abscissenaxe verlaufenden Parallelen asymptotisch nähert. Diese grossen Flüssigkeitswiderstände verhalten sich also vollkommen normal. Der erste Theil der Tabelle zeigt, um wieviel die $\delta . P\,M$ die normalen Werthe übertreffen, wenn Widerstände des Siemens'schen Rheostaten die Parallelleitung bilden.

Nunmehr wurden die Versuche der Tabelle 1) mit einer Röhre als Parallelleitung wiederholt.

Tabelle 8.

I. Röhre a als Parallelleitung ($W = 10000$ S. E.).

Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		0	2	5	7	10	15
$\delta . P\,M$	Ohne Parallelleitung	120,0	120,7	124,0	124,5	122,6	109,0
	Mit Parallelleitung	114,2	115,3	117,4	119,8	118,0	100,5

Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		20	25	30	35	40	45
$\delta . P M$	Ohne Parallelleitung	74,8	37,0	12,2	21,8	16,0	15,5
	Mit Parallelleitung	66,0	26,3	9,0	2,0	10,0	6,5

Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		50	60	70	80	90	100
$\delta . P M$	Ohne Parallelleitung	23,5	15,2	16,7	13,2	23,3	46,7
	Mit Parallelleitung	10,7	15,0	18,7	18,0	15,8	10,3

Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		110	120	130	140	150	170
$\delta . P M$	Ohne Parallelleitung	31,4	23,7	42,0	21,8	39,8	23,0
	Mit Parallelleitung	9,7	15,8	10,0	9,7	5,9	11,0

Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		190	220	250	300	400	600
$\delta . P M$	Ohne Parallelleitung	25,4	22,8	17,7	15,6	11,7	7,5
	Mit Parallelleitung	10,5	8,3	8,4	4,6	3,8	2,8

II. Röhre b als Parallelleitung ($W = 2000$ S. E.).

Widerstand i. d. ungetheilten Leitung (Ohm)	0	2	5	7	10	15	20	25	30	40
$\delta . P M$	89,0	87.8	87,5	86,3	78,5	53,0	20,5	−3,7	−8,2	−5,7

Widerstand i. d. ungetheilten Leitung (Ohm)	45	50	60	70	80	100	120	140	200
$\delta . P M$	−1,2	0	2,7	3,8	4,4	5,0	5,1	4,8	4,1

Das negative Vorzeichen bedeutet Zunahme.

III. Röhre c als Parallelleitung ($W = 1100$ S. E.).

Widerstand i. d. ungetheilten Leitung (Ohm)	0	2	5	7	10	15	20	25	30	40
$d . P M$	69,7	67,7	65,0	61,7	51,0	25,0	1,3	−9,1	−9,4	−3,8

In Tabelle 8I sind auch diejenigen Werthe von $\delta . P M$ mitangeführt, welche bei fehlender Parallelleitung beobachtet wurden. Sie zeigen den von früher [1]) bekannten Verlauf mit

1) C. Fromme, Wied. Ann. **18.** p. 442. 1883.

Digitized by Google

zwei Maximis und einem Minimum. Dieser Verlauf ändert sich nicht, wenn als Parallelleitung zum Unterbrecher die Röhre von 10,000 S. E.-Widerstand geschaltet wird. Doch sind, wie zu erwarten war, alle Werthe kleiner geworden. Denn, wenn auch mit Oeffnung des Unterbrechers das temporäre Moment so gut wie völlig verschwindet, so bleibt doch dem nicht im Funken übergehenden Theil des Extrastroms ein geschlossener Weg durch die Parallelleitung von freilich sehr grossem Widerstand, und deshalb muss die Abnahme $\delta . PM$ des permanenten Moments geringer ausfallen. Je kleiner der Wiederstand der Parallelleitung (Röhre *b* und Röhre *c*), desto geringer wird $\delta . PM$, da sowohl der rasch verschwindende Theil des temporären Moments kleiner und der schliesslich langsam zum Verschwinden gebrachte Rest grösser ist, als auch namentlich der Extrastrom eine Bahn von kleinerem Widerstand durchläuft. Ist dann auch noch der Widerstand der ungetheilten Leitung nicht zu klein, sind die Molecularmagnete also nur wenig aus ihren permanenten Gleichgewichtslagen abgelenkt, so bewegen sich dieselben mit so kleiner Geschwindigkeit zurück, dass die $\delta . PM$ sich nicht von denjenigen Werthen unterscheiden, welche bei ausschliesslich langsamer Zurückführung der Kraft auf Null beobachtet werden (vgl. Tabelle 2 und die 5. Abhandlung). Das ist bei Röhre *b* etwa von $W = 40$, bei Röhre *c* etwa von $W = 30$ an der Fall.

§ 6. Es ist jetzt zu untersuchen, durch welche Eigenschaft der Rollen das Ausnahmsverhalten der grossen Widerstände eines Siemens'schen Rheostaten hervorgerufen wird. Da durch die bifilare Wicklung dieser Widerstandsrollen die Selbstinduction, wenn nicht ganz beseitigt, so doch auf einen sehr kleinen Betrag herabgedrückt ist, so wäre in erster Linie an einen Einfluss der electrostatischen Capacität zu denken. Wir wollen indessen allgemein den Einfluss beider Factoren, der Selbstinduction und der Capacität der Parallelleitung auf die Grösse von $\delta . PM$ zu bestimmen suchen.

Die Parallelleitung bilden jetzt Rollen von Wiedemann'schen Galvanometern. Dieselben sind bifilar gewickelt und daher in dreifacher Weise verwendbar: 1. Mit entgegengerichteter Schaltung beider Drähte, (im folgenden als Schaltung „ohne Selbstinduction" O. S. I. bezeichnet); 2. mit gleich-

Digitized by Google

gerichteter Schaltung beider Drähte (Schaltung „mit Selbstinduction M. S. I.“); 3. mit nur einem der Drähte. Die Widerstände (W) und Zahl der Windungen (Z) der Rollen waren:

Rolle	a	a'	b	b'	α	β	γ	δ
W	1204	1208	191	184	515	1077	222	198
Z	2×2400	2×2400	2×1190	2×1195	2×1890	2×1700	2×1075	2×1190

Tabelle 9.

Drahtbündel in Paraffin. $P\,M_{\text{Max}} = 806$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$.

In der Parallelleitung	$\delta . P\,M$ Einzelwerthe							Mittel
$W = \infty$								119
Rolle a M. S. I.	267	260	204	198	220	319	266	248
Rolle a' M. S. I.	220	221	191	240	243			223
Rollen $a + a'$ M. S. I.	163	157	147	161				157
Von Rolle a ein Draht	82,5	83,1						83
Rolle b M. S. I.	89	108	127	133	136			119
Rolle b' M. S. I.	188	117	150	156	141			150
Rollen $b + b'$ M. S. I.	123	124	169	110	94			124
Von Rolle b ein Draht	19,0	18,1	16,5					18
Rollen $a + b'$ M. S. I.	149	182	141	137				152

Aus diesen Versuchen ergiebt sich:

1. Die Einzelwerthe sind, wenn auf M. S. I. geschaltet ist, sehr inconstant.

2. Wenn *beide* Drähte einer Rolle eingeschaltet sind, so ist $\delta . P\,M$ meist grösser als bei unterbrochener Parallelleitung, in einzelnen Werthen bis $2^1/_2$ mal so gross. Schaltet man einen Draht aus, so fällt $\delta . P\,M$ erheblich, bis auf $^1/_3$ bis $^1/_6$ des vorigen Werthes.

3. Fügt man zu einer Rolle eine andere, ihr gleiche, hinzu, so wird $\delta . P\,M$ kleiner. Denselben Erfolg hat aber auch die Hinzufügung einer Rolle von kleinem Widerstand zu einer solchen von grösserem.

4. Die $\delta . P\,M$ sind sowohl bei Schaltung 1 als bei Schaltung 3 grösser, als wenn an Stelle der Rolle gleichviel Widerstand des Siemens'schen Rheostaten eingeschaltet wäre (vgl. Tab. 2).

Die folgenden Versuche bezweckten eine Vergleichung der Schaltungen 1 und 2, sie sind mit demselben Drahtbündel ausgeführt $P\,M_{\text{Max}} = 801$.

Tabelle 10.

Die $\delta . PM$ sind die Mittel aus 6 Einzelwerthen.

Rolle	a M. S. I.	a O. S. I.	a' O. S. I.	a O. S. J. + a' O. S. I.	a M. S. J. + a' M. S. I.	a M. S. J. + a' O. S. I.	b M. S. I.
$\delta . PM$	229	143	136	137	142	157	131
Grösste Abweichung der Einzelwerthe voneinander	102	22	14	7	9	27	64

Rolle	b O. S. I.	b' M. S. I.	b O. S. I.	b M. S. J. + b' M. S. I.	b O. S. J. + b' O. S. I.	b O. S. J. + b' M. S. I.
$\delta . PM$	12	118	13	134	33	136
Grösste Abweichung der Einzelwerthe voneinander	0,4	75	0,4	66	1,1	88

Geht man also von der gleichgerichteten Schaltung der beiden Drähte einer Rolle zur entgegengerichteten, d. h. von grosser Selbstinduction zu kleiner über, so nimmt $\delta . PM$ erheblich ab, namentlich bei den Rollen (b und b') von geringerem Widerstand, weniger bei denjenigen von grösserem (a und a'), wo es auch dann immer noch grösser als bei unterbrochener Parallelleitung bleibt. Zugleich werden die Schankungen der Einzelwerthe bedeutend kleiner. Bilden zwei gleiche Rollen die Parallelleitung, so ist die Schaltung, ob beide M. S. I. oder beide O. S. I., ohne besonderen Einfluss auf die Grösse von $\delta . PM$ und auf seine Schwankungen, solange der Widerstand der Rollen (a und a') gross ist, dagegen liefert bei Rollen von kleinem Widerstand (b und b') die Schaltung O. S. I. bedeutend kleinere und constantere Werthe als diejenige M. S. I. Ist von den Rollen b und b' die eine M. S. I., die andere O. S. I. geschaltet, so verhält sich $\delta . PM$ nicht anders, als ob *beide* M. S. I. geschaltet wären, während die Rollen a und a' von grösserem Widerstand beide M. S. I. oder O. S. I. oder verschieden geschaltet sein können, ohne dass $\delta . PM$ erheblich sich änderte.

Digitized by Google

Die Versuche mit Flüssigkeitswiderständen als Parallelleitung im § 5 hatten ergeben, dass $\delta . PM$ mit wachsendem Widerstand der Parallelleitung wächst. Dasselbe wird im Folgenden nochmals aus Versuchen hervorgehen, bei denen *getheilte* Rheostatenwiderstände die Parallelleitung bildeten. Dies war auch das a priori zu erwartende normale Verhalten.

Bei den bis jetzt beschriebenen Experimenten mit Galvanometerrollen trat dasselbe aber nicht ein, wenn die Rollen M. S. I. geschaltet waren, und selbst bei Schaltung O. S. I. folgten nur die Rollen b und b' dem obigen Gesetz, nicht die Rollen a und a'. Das Verhalten der Rollen α, β, γ, δ, und der jedesmal gleichen α', β', γ', δ' ergiebt sich aus nachstehender Versuchsreihe.

Tabelle 11.

Drahtbündel in Paraffin. $PM_{Max} = 910$.

$\delta . PM$.

In der Parallelleitung	In der ungetheilten Leitung $W = 0$		$W = 30$	
	M. S. I.	O. S. I.	M. S. I.	O. S. I.
α	464	38	262	− 13
$\alpha + \alpha'$	362	67	150	− 9
β	263	70	212	− 7
$\beta + \beta'$	217	103	106	− 9
γ	142	11	44	− 12
$\gamma + \gamma'$	158	30	151	− 12
δ	178	8	150	− 13
$\delta + \delta'$	148	27	88	− 13

Das negative Vorzeichen bedeutet Zunahme.

Ist also auf O. S. I. geschaltet, — und ist in der ungetheilten Leitung $W = 0$, — so wächst $\delta . PM$, wenn zu einer Rolle eine zweite gleiche hinzugefügt, der Widerstand der Parallelleitung also verdoppelt wird. Ebenso folgen sich dann die $\delta . PM$ in der Reihenfolge der Widerstände der Rollen: $\delta\, \gamma\, \alpha\, \beta$ resp. $\delta + \delta'$, $\gamma + \gamma'$, $\alpha + \alpha'$, $\beta + \beta'$. Bei Schaltung O. S. I. zeigen also die Rollen ein normales Verhalten. Bei $W = 30$ in der ungetheilten Leitung macht sich die specifische Wirkung der kleineren Kraft ($W = 30$) nach der grösseren ($W = 0$) (vgl. die 5. Abhandlung und die Tab. 2 und 8 der

Digitized by Google

vorliegenden) als Zunahme von PM geltend, wenn der Widerstand der Parallelleitung nicht zu gross ist, d. h. bei allen Rollen mit Ausnahme von $\beta + \beta'$.

Ist dagegen auf M. S. I. geschaltet, so wird, bei $W = 0$ und bei $W = 30$ in der Hauptleitung, durch Zufügung der zweiten Rolle $\delta . PM$ nur bei γ grösser, bei α, β und δ aber kleiner. Auch ordnen sich die $\delta . PM$ nicht mehr in die Reihenfolge der Rollenwiderstände $\delta \gamma \alpha \beta$, sondern in diejenige der Windungszahlen $\gamma \delta \beta \alpha$.

Ausführliche Versuche mit Rheostatenwiderständen in der ungetheilten Leitung, welche zwischen $W = 0$ und $W = 300$ Ohms variirten, und bei denen die Rolle α die Parallelleitung bildete, ergaben durchweg grössere $\delta . PM$ als bei unterbrochener Parallelleitung, sowohl wenn M. S. I. geschaltet war, als auch noch bei Schaltung O. S. I.; ausgenommen im letzteren Falle, wenn der Widerstand der un-getheilten Leitung $W = 50$ überschritt, der magnetisirende Strom also schwach war (vgl. Tab. 1).

§ 7. Dagegen war bei einem *Eisenstab* die Schaltung der Drähte von Rolle a oder b, ob M. S. I. oder O. S. I., ohne jeglichen Einfluss auf die Grösse von $\delta . PM$. Man wird vermuthen, dass dies eine Folge der geringeren Geschwindigkeit ist, mit welcher bei Oeffnung des Unterbrechers das magnetische Moment des Eisenstabes vermöge der Bildung inducirter Ströme in seiner Masse abfällt. Bei einem Drahtbündel liess sich nun ein langsameres Verschwinden des magnetischen Moments dadurch erreichen, dass man das Bündel mit einer Metallröhre umgab.

Die Parallelleitung wurde durch Rolle β gebildet, welche entweder M. S. I. oder O. S. I. geschaltet war. $PM_{\text{Max}} = 770$. Dann war $\delta . PM$ bei jeder Schaltung der Rolle gleich Null, wenn man eine der Länge nach geschlossene Metallröhre anwendete. Das magnetische Moment nahm also jetzt in Folge der in der Metallröhre bei Oeffnung des Platinunterbrechers inducirten Ströme so langsam ab, dass die Schaltung der Rolle gleichgültig war. Nachdem die Metallröhre aufgeschlitzt war, hatte $\delta . PM$ folgende Werthe:

Digitized by Google

Tabelle 12.

		Ohne Metallröhre	Mit sehr dünner Metallröhre	Mit dicker Metallröhre
Ohne Parallelleitung		112,0	86,7	56,7
Mit Parallelleitung	M. S. I.	171,1	91,2	59,0
	O. S. I.	66,7	56,2	36,1
$\delta . PM$(M.S.I.)/$\delta . PM$(O.S.I.)		2,56	1,62	1,63

Es nähern sich also in der That die mit verschiedener Schaltung der Rolle erhaltenen $\delta . PM$ einander an, wenn das Drahtbündel mit einem aufgeschlitzten Metallrohr umgeben wird: das Verhältniss der $\delta . PM$ geht von 2,56 auf 1,62 resp. 1,63 herab; und dies ist hauptsächlich die Folge der starken Abnahme, welche $\delta . PM$ bei Schaltung M. S. J. erleidet.

Das Verhalten eines *Stahlstabes* zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 13.

Stahlstab. $PM_{\text{Max}} = 816$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$.

In der Parallelleitung Rolle	a M. S. I.	a O. S. I.	$a+a'$ M. S. I.	$a+a'$ O. S. I.	b M. S. I.	b O. S. I.	$b+b'$ M. S. I.	$b+b'$ O. S. I.	Parallelleitung unterbr.
$\delta . PM$(Mittel)	52,8	51,9	48,7	50,5	35,1	16,6	41,3	29,6	47,1
Grösste Differenz der Einzelwerthe	2,0	1,2	0,5	0,5	4,6	0,6	1,9	0,7	0,2

Bei dem Stahlstab ist also ein Einfluss der Schaltung nur dann bemerkbar, wenn der Rollenwiderstand (oder auch die Zahl der Windungen) klein ist (b und b'), nicht aber wenn er gross ist (a und a'). Die mit Parallelleitung erhaltenen $\delta . PM$ übersteigen das bei unterbrochener Parallelleitung beobachtete niemals erheblich, auch die Inconstanz der Einzelwerthe ist geringfügig, doch grösser bei Schaltung M. S. I., als bei Schaltung O. S. I.

§ 8. Bisher wurde nur selten (vgl. Tab. 9) Gebrauch von der dritten Schaltungsweise gemacht, welche die bifilar gewickelten Rollen zulassen, nämlich von der Verwendung nur eines der beiden Drähte als Parallelleitung. Derartige Versuche ergänzen jedoch die bisherigen in wirksamer Weise.

Digitized by Google

Denn während die Rolle bei der ersten Schaltungsweise fast ausschliesslich Capacität besitzt, so tritt dagegen bei der dritten die Selbstinduction in den Vordergrund.

In die beiden folgenden Tabellen sind auch Versuche aufgenommen, welche erst in einem späteren Abschnitt (§ 11) besprochen werden sollen, nämlich Versuche über die Zunahme des um $\delta . PM$ geschwächten PM_{Max} durch einen schwachen, dem magnetisirenden gleich gerichteten Strom.

Tabelle 14.

Drahtbündel in Paraffin. $PM_{Max} = 922$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$. Die Parallelleitung wird gebildet entweder durch einen Flüssigkeitswiderstand (gerade Glasröhre mit verdünnter $CuSO_4$-Lösung und beweglichen Cu-Electroden) oder durch Widerstände des Siemens'schen Rheostaten oder durch Galvanometerrollen. Die Zunahme des geschwächten PM wird durch einen Strom mit $W = 20$ hervorgebracht.

Flüssigkeitswiderstände		Widerstände d. Siemens'schen Rheostaten			Rollenwiderstände		
$\delta . PM$	Zunahme	W	$\delta . PM$	Zunahme	Rolle	$\delta . PM$	Zunahme
48,5	31,0	1000 (getheilt)	69,0	39,5	δ M. S. I. ($W = 198$)	133,7	62,2
62,0	37,7	1000 „	68,0	39,5	„	186,8	94,8
73,0	41,2	1000 (ganz)	71,0	40,0	„	105,5	46,7
82,0	46,5	1000 „	70,0	38,6	β' M. S. I. ($W = 1111$)	254,5	156,0
90,0	49,0	1000 + 1000	99,5	50,5	β' O. S. I.	75,2	40,7
101,5	54,5	2000 (ganz)	142,0	73,8	β' 1 Draht ($W = 555$)	54,0	28,4
106,4	57,5	2000 „	143,0	73,5	$\beta' + \beta$ je 1 Draht ($W = 1093$)	78,2	38,0
110,5	60,5	2000 „	126,2	64,2			
113,1	63,9	3000 (2000			$\beta' + \beta + a$ je 1 Draht ($W = 1695$)	95,9	49,0
114,6	63,1	+ 1000	125,4	62,3			
126,2	70,5	4000 (2000			$\beta' + \beta + a + a'$ je 1 Draht ($W = 2299$)	102,8	54,8
		+ 1000 + 1000)	124,8	63,9			
		5000 (ganz)	241,7	152,7			
		5000 „	196,9	113,4			
		7000 (5000					
		+ 2000)	160,7	83,2			

Bei ausgeschalteter Parallelleitung war $\delta . PM = 126,2$ und die Zunahme = 71,0. Liess man unter Einschaltung des Rheostatenwiderstandes $W = 400$ resp. 600 einen conträren Strom auf PM_{Max} wirken, so brachte derselbe die Abnahme 147,0 resp. 99,4 hervor, und die nachfolgende Zunahme betrug 138,5 resp. 98,9.

Digitized by Google

Tabelle 15.

Fortsetzung der vorigen Versuche. PM_{Max} = war jetzt nur = 903.

Widerstände des Siemens'schen Rheostaten						Rollenwiderstände		
W	$\delta . PM$	Zunahme	W	$\delta . PM$	Zunahme	Rolle	$\delta . PM$	Zunahme
200	10,6	18,4	2000	138,5	72,0	δ) M. S. I. ($W=198$)	133,2	63,0
250	15,5	19,2	2000	135,7	69,9	„	147,5	72,8
350	25,3	23,5	2000	146,3	77,0	„	176,3	90,0
450	33,5	26,9	2200 (2000+200)	122,4	63,1	„	182,2	95,0
490	38,2	27,7	2500 (2000+500)	120,5	61,1	„	185,2	96,7
550	41,3	30,8	3000 (2000+1000)	125,0	64,0	„	190,3	99,7
650	49,0	32,0	4000 (2000+1000)			δ) O. S. I.	10,4	17,1
750	54,0	34,4	+1000)	122,8	64,0	a) M. S. I. ($W=1204$)	242,2	156,0
850	60,3	35,8	4500 (2000+1000				266,8	176,8
950	63,8	37,0	+1000+500)	123,7	70,5		327,0	230,4
1100	70,3	40,3	4900 (2000+1000			a) O. S. I.	144,5	76,3
1300	77,0	43,0	+1000+500+...)	123,5	70,7	„	152,5	80,5
1600	84,0	45,8	5000	206,7	126,0	„	162,4	87,5
1900	90,2	49,6	5000	231,5	148,5	a) 1 Draht	76,3	39,2
2200 (1000+1000			5000	201,5	122,0		80,0	40,2
+200)	99,0	52,0	5000	196,9	117,5	a) M. S. I. ($W=515$)	321,6	225,6
2500 (1000+1000			5500 (5000+500)	150,5	82,0	„	354,0	255,3
+500)	102,5	53,6	6000 (5000+1000	145,2	77,2	„	358,0	259,5
2900 (1000+1000			7000 (5000+1000	131,2	71,0	„	467,0	353,0
+500+...	105,0	55,6	+1000			a) O. S. I.	40,5	28,0
			7000 (5000+2000)	150,3	80,0		40,8	28,2
			8000 (5000+2000	132,0	71,0	a) 1 Draht	46,6	25,6
			+1000)				50,2	27,6
			9000	133,5	72,7			
			9500	128,8	69,8			
			∞	123,7	70,8			

Digitized by Google

In den beiden Tabellen 14 und 15 schliessen wir die „Zunahme“ überschriebenen Reihen von der Besprechung aus; sie sollen erst im 11. Abschnitt discutirt werden. Wird die Parallelleitung durch Siemens'sche Rheostatenwiderstände mit Ausschluss des 2000er und des 5000er gebildet, und nimmt man die Widerstände als Abscissen, die $\delta . PM$ als Ordinaten, so erhält man eine regelmässig ansteigende Curve, welche sich asymptotisch einer im Abstande 123,7, dem $\delta . PM$ für $W = \infty$, zur Abscissenaxe gezogenen Parallelen annähert. Sobald dagegen der 2000er oder der 5000er in der Parallelleitung liegen, sind die $\delta . PM$ fast ausnahmslos grösser als 123.7. Das Gleiche ist mit einer Ausnahme (Tab. 14 Rolle δ) der Fall, wenn die Parallelleitung durch eine Rolle M. S. I. gebildet wird.[1]) Sind die Rollen O. S. I. geschaltet, so ordnet sich das $\delta . PM$ bei δ vollkommen in die mit den kleinen Rheostatenwiderständen construirte Curve ein, bei β und α ist es nur sehr wenig, bei a aber ganz erheblich zu gross, obwohl doch der Widerstand von a nur $W = 1204$ ist. Dafür hat freilich Rolle a die grösste Windungszahl. Wird von den Rollen nur *ein* Draht eingeschaltet, so liegt $\delta . PM$ stets über der Curve, vornehmlich bei kleineren Widerständen: bei Rolle α erscheint es dreimal, bei Rolle a 1,7 mal zu gross.

Ebenso verhielten sich einfach gewickelte Drahtrollen in dem Zustande, wie sie aus der Fabrik kamen. Eine Rolle von $W = 750$ S.E., als Parallelleitung eingeschaltet, ergab ein doppelt so grosses $\delta . PM$, wie der Widerstand 750 des Siemens'schen Rheostaten. Dagegen lieferten zwei Rollen mit den grossen Widerständen 5750 und 6300 S.E. normale $\delta . PM$.

§ 9. Von Widerständen, welche nach Chaperon's Verfahren gewickelt waren, untersuchte ich drei. Dieselben waren gleich 1000, 2000 und 3000 S.E. Zunächst schaltete ich den ersten abwechselnd mit einem Tausender meines Siemens'schen Rheostaten als Parallelleitung zum Platinunterbrecher. Bei dem Drahtbündel im Paraffin war dann $\delta . PM$ stets kleiner, wenn der Chaperon'sche Widerstand eingeschaltet war, mochte der magnetisirende Strom stark oder schwach sein. Dagegen war

1) Die $\delta . PM$ der Tabelle 14 sind, um die Vergleichbarkeit mit Tab. 15 herzustellen, im Verhältniss 903/922 zu verkleinern.

δ . PM das gleiche, wenn die Parallelleitung von der Chaperon'schen Rolle oder von der Summe $500 + 200 + \ldots = 1000$ des Rheostaten oder auch von einem geradlinigen Flüssigkeitswiderstand der gleichen Grösse gebildet war. Etwas ausführlicher mögen die Versuche mit den Chaperon'schen Widerständen $W = 2000$ und $W = 3000$ beschrieben werden.

Tabelle 16.

Drahtbündel in Paraffin. $PM_{Max} = 973$. In der Hauptleitung $W = 0$. Die Parallelleitung bilden entweder die Chaperon'schen Widerstände 2000 und 3000 oder der Siemens'sche Rheostat von in Summa 10000 S. E. und ein kleinerer von in Summa 1000 S. E. Nach erfolgter Schwächung des PM_{Max} liess man einen Strom mit $W = 20$ in der Richtung des magnetisirenden wirken. Ueber die durch denselben bewirkte Zunahme des PM vgl. § 11.

In der Parallelleitung $W =$	Abnahme des PM	Zunahme des PM durch Strom mit $W = 20$	In der Parallelleitung $W =$	Abnahme des PM	Zunahme des PM durch Strom mit $W = 20$
2000 Chap.	89,0	47,0	2000 + 1000	106,5	51,9
	89,5	48,0	= 3000 Siem.	114,9	56,7
				113,9	56,6
500 + 200 + ...	90,5	47,2			
+ 500 + 200 + ...	90,2	47,2	2000 + 3000	110,9	57,9
= 2000 Siem.			= 5000 Chap.	109,7	58,0
				110,0	58,0
1000 + 1000	93,8	47,6			
= 2000 Siem.	94,5	47,5	2000 + 1000		
			+ 500 + 200 + ...	116,5	58,5
2000 Siem.	129,0	60,0	+ 500 + 200 + ...	116,6	57,6
	122,0	57,2	= 5000 Siem.		
3000 Chap.	100,2	53,2	2000 + 1000		
	100,3	52,8	+ 1000 + 500 + ...	118,3	58,7
	99,9	51,0	= 5000 Siem.	119,0	58,5
1000 + 500 + 200 + ...	102,0	52,5	5000 Siem.	174,5	87,8
+ 500 + 200 + ...	102,5	52,0		167,5	85,4
= 3000 Siem.				189,4	97,8
1000 + 1000	105,2	54,0	∞	128,0	68,2
+ 500 + 200 + ...	106,5	53,0		125,0	66,3
= 3000 Siem.				123,5	64,6
2000 + 500 + 200 + ...	112,5	55,3			
= 3000 Siem.	116,3	56,0			

Digitized by Google

Tabelle 17.

Eine Anzahl dünner, verkupferter Eisendrähte, derart in eine Glasröhre gesteckt, dass sie sich in einer möglichst geringen Anzahl von Punkten berührten. $PM_{Max} = 940$.

Widerstand in der Parallelleitung W = (Siemens)	Abnahme des PM	Widerstand in der Parallelleitung W = (Siemens)	Abnahme des PM	Widerstand in der Parallelleitung W = (Chaperon)	Abnahme des PM
100	0	2000 + 1000 + 500 + .. = **4000**	34,9	**2000**	12,2
200	0			**3000**	17,0
500	1,5	2000 + 1000 + 1000 + 500 + ... = **5000**	33,7	2000 + 3000 = **5000**	23,7
1000	4,8				
1500	9,5		228,6	Parallelleitung unterbrochen	52,0
1000 + 1000 = **2000**	15,0		197,0		
1000 + 500 + ... = **2000**	13,0	**5000**	171,3		
			216,0		
2000	94,0		211,0		
	75,5		108,0		
	93,5	5000 + 500 = **5500**	99,4		
	83,0		98,5		
1000 + 1000 + 500 + .. = **3000**	20,2		111,5		
			99,0		
2000 + 500 + 200 + ... = **3000**	36,1	5000 + 2000 = **7000**	155,6		
			101,1		
			69,6		
		5000 + 100 + 1000 = **7000**	60,0		
			80,4		

Die Glasröhre wurde nun vollständig mit Quecksilber gefüllt sodass alle Drähte leitend miteinander verbunden waren.

Widerstand in der Parallelleitung	1000 + 500 + 200 + ... = **2000** Siem.	**2000** Siem.	2000 + 1000 + 1000 + 500 + 200 + ... = **5000** Siem.	**5000** Siem.
Abnahme des PM	12,5	13,3	14,6	16,0

Widerstand in der Parallelleitung	**2000** Chap.	**3000** Chap.	2000 + 3000 = **5000** Chap.	∞
Abnahme des PM	12,1	13,2	14,0	16,2

Aus diesen Versuchen geht zweierlei hervor, einmal, dass bei einer nach Chaperon gewickelten Drahtrolle sich die *geringste* Abnahme von PM findet, welche sogar derjenigen noch nachsteht, die man bei einer möglichst weit durchgeführten Theilung Siemens'scher Drahtwiderstände beobachtet; sodann, dass die Art der Wicklung und die Zusammensetzung des die Parallelleitung bildenden Widerstandes nur einen geringen Einfluss auf $\delta . PM$ ausübt, wenn man die Entstehung inducirter Ströme in dem Drahtbündel durch Einfüllung von Quecksilber zwischen die Drähte ermöglicht, d. h. das Verschwinden des inducirten Moments möglichst verlangsamt.

In auffälliger Weise zeigt die Wirkungen in der Masse des Körpers inducirter Ströme auch folgende Versuche, bei denen eine Wiedemann'sche Rolle, auf grosse oder kleine Selbstinduction geschaltet, die Parallelleitung bildete.

Tabelle 18.

Das Drahtbündel der Tab. 17, ohne oder mit Quecksilber. $PM_{Max} = 938$.

Die Parallelleitung bildet Rolle	Ohne Quecksilber		Mit Quecksilber	
	$\delta . PM$		$\delta . PM$	
	Rolle ohne S. I.	Rolle mit S. I.	Rolle ohne S. I.	Rolle mit S. I.
δ) $W = 198$ Windungszahl 2×1190	0,6 0,0	355,2 48,6 98,4 207,5 196,0	1,1 0,0 0,8	11,4 6,1 9,5 9,8
α) $W = 515$ Windungszahl 2×1890	1,9 1,5	184,2 405,4 215,4 485,0	6,2 8,4 8,2	33,0 27,7 24,9 16,5 23,8

Es wird also der beim Fehlen inducirter Ströme in der Masse des Drahtbündels enorme Einfluss der Rollenschaltung durch die Bildung von Inductionsströmen fast aufgehoben, und da die Wirkung derselben darin besteht, das Verschwinden des Magnetismus zu verzögern, so können wir hieraus schliessen, dass die Beschaffenheit der die Parallelleitung bildenden Widerstände einen um so kleineren Einfluss auf die Abnahme des

Digitized by Google

PM ausübt, je langsamer der Magnetismus des Körpers verschwindet und je gleichmässiger also der Extrastrom abläuft. Das ist auch durchaus verständlich. Damit würde auch das Verhalten von Eisenstäben (§ 3) seine Erklärung finden.

§ 10. Durch Oeffnung des Platinunterbrechers wurde nur ein, je nach dem Widerstand der Parallelschliessung, mehr oder weniger grosser Theil der magnetisirenden Kraft zum *raschen* Verschwinden gebracht, den Rest reducirte man *langsam* auf Null. Trotzdem erfuhr PM_{Max} eine Abnahme. Was nun mit der jetzigen Versuchsanordnung bei Eisen- oder Stahlkörpern jeder Form beobachtet worden ist, das war ohne Anlegung einer Parallelleitung bei Eisen*stäben* schon früher (6. Abhandlung)[1]) gefunden worden: Rasche, aber continuirliche Einschaltung von Flüssigkeitswiderstand, bis das inducirte Moment auf vielleicht die Hälfte oder tiefer gesunken, darauf langsame Einschaltung, bis auch der Rest verschwunden war, verminderte dort merklich das PM_{Max} eines Eisenstabes. Man könnte nun vermuthen, dass eine Abnahme des PM_{Max} immer nur dann erfolgt, wenn schon durch den plötzlichen Abfall der Kraft das *gesammte* magnetische Moment, d. h. die Summe von verschwindendem und permanentem Magnetismus, auf einen Werth, *kleiner* als PM_{Max}, herabgegangen ist. Das erwies sich aber weder bei den früheren Versuchen noch bei den jetzigen als erforderlich (vgl. Tab. 19). Wir ziehen hieraus den Schluss, dass die Molecularmagnete schon während der Periode raschen Abfalls der Kraft, d. h. in der Zeit ihres schnellen Zurückschwingens sich zu neuen Gruppen mit neuen permanenten Gleichgewichtslagen ordnen.

Von besonderem Werthe schien die Beantwortung der Frage, wie gross das *temporäre* Moment ist, welches nach dem raschen Abfall der Kraft noch verbleibt, verglichen mit demjenigen, welches nach einer ebenso grossen, aber langsamen Abnahme der magnetisirenden Kraft beobachtet wird[2]). Bei

1) C. Fromme, Wied. Ann. **44.** p. 138. 1891.

2) Dass die temporären Momente in beiden Fällen vollkommen einander gleich seien, wird man schon deshalb nicht muthmaassen dürfen, weil ja die permanenten Momente ungleich sind, und (2. Abhandl.) bei ungleichen permanenten Momenten in der Regel auch verschieden grosse temporäre Momente von der nämlichen Kraft inducirt werden.

den folgenden Versuchen mit dem Drahtbündel in Paraffin dienten als Parallelleitung die Rollen b ($W = 191$ Ohm) und b' ($W = 184$ Ohm), auf grosse oder kleine Selbstinduction geschaltet. Wurde ein der Rolle b' gleicher Rheostatenwiderstand nach Entfernung der Rolle in den *ungetheilten* Stromkreis *allmählich* zugeschaltet, so fiel das verschwindende Moment auf $TM = 196{,}8$. Wurde der Strom aber sofort mit diesem Widerstand geschlossen, so war $TM = 37{,}6$.

Die Differenz 196,8—37,6 = 159,2 ist also die Hysteresis.

Tabelle 19.

Drahtbündel in Paraffin. $PM_{Max} = 790$.

Die Parallelleitung bildet					
Rolle b' mit grosser S. I.			Rolle b' mit kleiner S. I.		
Abnahme des PM_{Max}	Verschw. Moment TM	Ganzes Moment weniger PM_{Max}	Abnahme des PM_{Max}	Verschw. Moment TM	Ganzes Moment weniger PM_{Max}
51,8	143,4	+91,6	9,5	140,0	130,5
83,4	111,2	+27,8	8,7	140,0	131,3
100,7	79,2	−21,5	8,8	140,4	131,6
102,2	76,0	−26,2	9,6	140,5	130,9
103,5	75,2	−28,3			
111,8	65,2	−46,6			

Zwei Parallelleitungen angelegt, die eine gebildet von Rolle b, die andere von Rolle b'.

b und b' mit grosser S. I.			b und b' mit kleiner S. I.		
Abnahme des PM_{Max}	Verschw. Moment TM	Ganzes Moment weniger PM_{Max}	Abnahme des PM_{Max}	Verschw. Moment TM	Ganzes Moment weniger PM_{Max}
77,5	161,5	84,0	2,5	285,7	283,2
83,3	146,0	62,7	2,3	287,6	285,3
90,9	133,4	42,5	1,5	290,7	288,6
88,3	132,7	44,4	1,3	290,5	289,2
100,9	119,7	18,8			

Digitized by Google

b mit kleiner und b' mit grosser S. I.		
Abnahme des PM_{Max}	Verschw. Moment TM	Ganzes Moment weniger PM_{Max}
4,7	292,7	288,0
4,0	295,5	291,5

Es folgt aus diesen Versuchen: Nach langsamer Zuschaltung von Widerstand in den Stromkreis erhält das verschwindende Moment seinen grössten Werth 196,8. Es ist nur etwa $^7/_{10}$ des Maximums, wenn der Widerstand eine kleine Selbstinduction besitzt und rasch eingeführt wird, und es nimmt noch viel kleinere Werthe an, wenn die Selbstinduction des Widerstandes gross ist. Bei kleiner Selbstinduction ergiebt die Wiederholung des Versuches constante Werthe von $\delta . PM$ und von TM, bei grosser Selbstinduction aber schwanken mit den $\delta . PM$ auch die TM erheblich und zwar nehmen sie ab, wenn die $\delta . PM$ zunehmen, indem sie diesen etwa umgekehrt proportional bleiben.

Sind zwei gleiche Parallelleitungen angelegt, von denen die eine auf kleine Selbstinduction geschaltet ist, so kann die zweite beliebig geschaltet sein, ohne dass sich die Werthe von $\delta . PM$ und TM wesentlich ändern.

Somit hängt die Grösse des durch eine magnetisirende Kraft inducirten verschwindenden Moments, wie von der Geschwindigkeit des *Ansteigens* der Kraft von Null an (3. Abhandlung) [1]), so auch von der Geschwindigkeit ab, mit welcher die Kraft von einem höheren Werthe an auf den betreffenden herabgesunken ist, TM wird also mit wachsender Magnetisirungsgeschwindigkeit grösser und mit wachsender Entmagnetisirungsgeschwindigkeit kleiner, und es zeigt im letzteren Fall um so geringere Werthe, je kleiner auch das permanente Moment gefunden wird.

§ 11. Um die Aenderung des Zustandes eines permanenten Moments, d. h. die Aenderung in der Gruppirung der Molecularmagnete zu bestimmen, habe ich mich in den früheren

1) C. Fromme, Wied. Ann. 5. p. 345. 1878.

Abhandlungen des Mittels bedient, eine schwache magnetisirende Kraft wirken zu lassen und die Grösse des inducirten Moments und die Aenderung des permanenten durch dieselbe zu beobachten. Dabei hatte sich u. a. ergeben, dass wenn das permanente Moment durch Unterbrechung des Stromes einen Verlust erlitten hatte, ein schwacher, dem magnetisirenden gleichgerichteter Strom dasselbe weniger steigerte, als wenn ein ebenso grosser Verlust durch Erschütterungen oder durch einen dem magnetisirenden entgegengerichteten Strom herbeigeführt war.

Bei den vorliegenden Versuchen habe ich mich darauf beschränkt, eine kleine der magnetisirenden *gleich*gerichtete Kraft auf $PM_{\text{Max}} - \delta . PM$ wirken zu lassen und die Zunahme des *permanenten* Moments durch dasselbe bestimmen. Die Beobachtungen sind in den Tabellen 14, 15 und 16 schon enthalten und führen zu folgenden Resultaten:

1. Welcher Art auch der zum Unterbrecher parallel geschaltete Widerstand gewesen sein mag, auf jeden Fall ist die Zunahme des PM durch die nachfolgende Kraft kleiner, als wenn derselbe Verlust $\delta . PM$ durch eine der magnetisirenden entgegengerichtete Kraft hervorgebracht war.

2. Bestand die Parallelleitung aus einem grossen, ungetheilten Siemens'schen Rheostatenwiderstand oder aus einer auf grosse S. I. geschalteten Wiedemann'schen Galvanometerrolle oder aus dem einen Draht einer solchen, so ist die Zunahme bei gleichem Verlust $\delta . PM$ kleiner, als wenn ein Flüssigkeitswiderstand oder ein getheilter Siemens'scher Rheostatenwiderstand die Parallelleitung bildete, und auch kleiner, als wenn der Strom ohne Parallelleitung unterbrochen worden war.

3. War ein Chaperon'scher Widerstand parallel zum Unterbrecher geschaltet, so ist — auf gleichen Verlust $\delta . PM$ reducirt — die Zunahme noch etwas grösser, als wenn ein getheilter Siemens'scher Rheostatenwiderstand die Parallelleitung bildete. Ein Chaperon'scher Widerstand verhält sich hierin wie ein geradliniger Flüssigkeitswiderstand.

Demnach ist die Beschaffenheit der Parallelleitung von Einfluss nicht nur auf die *Grösse* des resultirenden PM, sondern auch auf dessen *Zustand*, und zwar in dem Sinne, dass

sich derselbe weniger leicht in den ursprünglichen (denjenigen des PM_{Max}) zurückführen lässt, wenn ein grosser, ganzer Siemens'scher Rheostatenwiderstand oder eine auf grosse Selbstinduction geschaltete Galvanometerrolle oder ein Draht derselben die Parallelleitung bildete, als wenn man für diese einen getheilten, wenn auch in Summa grossen Rheostatenwiderstand, einen geradlinigen Flüssigkeitswiderstand, eine auf kleine Selbstinduction geschaltete Galvanometerrolle von nicht zu grossem Widerstand oder endlich eine nach Chaperon gewickelte Rolle gewählt hatte.

§ 12. Die erhaltenen Resultate seien nun in der Hauptsache zusammengestellt:

a) Wenn parallel zum Unterbrecher eines magnetisirenden Stromkreises ein Widerstand geschaltet ist, und die Reduction der magnetisirenden Kraft auf Null in der Weise vorgenommen wird, dass man zuerst durch Oeffnung des Unterbrechers einen Theil der Kraft rasch entfernt, darauf aber durch langsame Zuschaltung von Flüssigkeitswiderstand den Rest langsam, so ist der Verlust an permanentem Moment nicht in jedem Falle kleiner, als wenn ohne Parallelleitung unterbrochen wird, also ein ausschliesslich rascher Abfall der Kraft stattfindet.

b) Normal ist der Verlust, d. h. kleiner als bei fehlender Parallelleitung und stetig wachsend, wenn der Widerstand der Parallelleitung bis $W = \infty$ wächst, so lange die Parallelleitung aus einem geradlinigen Flüssigkeitswiderstand oder aus einer nach Chaperon'schem Verfahren gewickelten Rolle oder aus einem kleinen oder einer Summe von kleineren Siemens'schen Rheostatenwiderständen besteht.

c) Er erscheint dagegen, im Vergleich zum Widerstande der Parallelleitung zu gross, wenn dieselbe einen grossen, ganzen Siemens'schen Rheostatenwiderstand ($W = 2000$ oder $W = 5000$) enthält oder aus einer Wiedemann'schen Galvanometerrolle besteht. Nur bei sehr schwachen magnetisirenden Kräften tritt das normale Verhalten ein. Mit der anomalen Grösse des Verlustes ist stets eine starke Veränderlichkeit desselben verbunden.

d) Eine Wiedemann'sche Galvanometerrolle weicht am meisten von dem normalen Verhalten ab, wenn ihre beiden Drähte auf grosse Selbstinduction geschaltet sind, weniger,

Digitized by Google

wenn nur einer der beiden Drähte die Parallelleitung bildet, oder die beiden Drähte auf kleine Selbstinduction geschaltet sind. Im letzten Falle ist bei kleinem Widerstand der Rolle der Verlust von normaler Grösse.

e) Mit besonderer Intensität treten die beschriebenen Erscheinungen bei Bündeln von einander isolirter Drähte auf, weniger ausgeprägt sind sie bei Stahlstäben, bei Eisenstäben fehlt fast jede Spur. Sie nehmen an Stärke ab, wenn man die Unterbrechung an Quecksilber statt an Platin ausführt, oder wenn man das Drahtbündel mit einer aufgeschlitzten Metallröhre umgiebt, und sie verschwinden beinahe ganz, wenn diese Röhre geschlossen ist, oder die Drähte durch Quecksilber leitend miteinander verbunden sind.

f) Die Beschaffenheit der Parallelleitung beeinflusst nicht nur die Grösse des resultirenden permanenten Moments, sondern auch dessen Zustand.

g) Das temporäre Moment, welches der Körper nach Oeffnung des Unterbrechers noch besitzt, ist ebenso wie der Verlust an permanentem Moment von der Beschaffenheit der Parallelleitung abhängig und fällt um so kleiner aus, je grösser cet. par. der Verlust an permanentem Moment wird.

§ 13. Die Erklärung dieser Resultate ergiebt sich aus den Eigenschaften der Selbstinduction und der electrostatischen Capacität der Widerstände, welche als Parallelleitung zum Unterbrecher dienten. Denken wir uns zuerst einen Widerstand, welcher von beiden Eigenschaften frei ist. Wenn der Unterbrecher geöffnet wird, verschwindet der grössere Theil der magnetisirenden Kraft und damit des inducirten Magnetismus, und der Extrastrom gleicht sich theils im Funken an der Unterbrechungstelle aus, theils nimmt er seinen Weg durch die Parallelleitung. Es bieten sich ihm also zwei Wege des Ausgleichs, und da ausserdem noch der Rest des Stromes langsam auf Null reducirt wird, so wird der Verlust an permanentem Moment kleiner ausfallen, als wenn man bei fehlender Parallelleitung den ganzen Strom plötzlich auf Null gebracht hätte. Dies ist auch noch dann der Fall, wenn die Parallelleitung nicht ganz frei von Selbstinduction oder Capacität ist, sobald nämlich der magnetisirende Strom so schwach ist, dass sich beim Oeffnen des Unterbrechers kein

Funken bildet. Denn nun ist dem Extrastrom wenigstens die Möglichkeit des Ausgleichs durch die angelegte Parallelleitung geboten.

Ist die Parallelschliessung nicht frei von Selbstinduction, so ist folgendes zu beachten: Die Selbstinduction flacht den Ablauf des Extrastroms ab, seine magnetisirende Wirkung wird dadurch kleiner und der Verlust $\delta . PM$ daher grösser. Ueberwiegend Selbstinduction findet sich bei den einfach und gleichsinnig aufgewickelten Drahtrollen und bei den bifilar gewickelten Rollen, solange man nur den einen der beiden Drähte benutzt. Schaltet man also eine solche Rolle parallel zum Unterbrecher, so erhält man ein grösseres $\delta . PM$, als wenn man gleichviel Widerstand, bestehend aus einer grösseren Anzahl kleiner bifilar gewickelter Widerstandsrollen benutzt. Denn bei diesen ist der bifilaren Wicklung wegen die Selbstinduction zu vernachlässigen. Sind dagegen diese bifilar gewickelten Widerstände grösser, so tritt nun eine merkliche electrostatische Capacität auf. Eine solche Rolle, parallel zum Unterbrecher geschaltet, wirkt wie ein Condensator, welcher vom Extrastrom geladen wird. Der Extrastrom wird in seinem Ablaufe gehemmt, und es tritt unter Umständen eine rückwärts verlaufende Electricitätsbewegung, d. h. electrische Schwingungen ein. In Folge dessen ist $\delta . PM$ grösser, als bei Schaltung der äquivalenten Summe kleinerer bifilar gewickelter Widerstände in die Parallelschliessung und häufig auch grösser, als bei fehlender Parallelleitung. Gleichzeitig und im gleichen Sinne wirken Selbstinduction und Capacität, wenn man als Parallelleitung eine bifilar gewickelte Rolle benutzt, deren beide Drähte in gleiche Richtung geschaltet sind. So erhält man die grössten Werthe von $\delta . PM$. Je grösser der Widerstand einer Rolle ist, desto geringeren Einfluss übt ihre Selbstinduction auf $\delta . PM$ aus. Denn je grösser der Widerstand, desto kleiner ist ja der Antheil des Extrastromes, welcher durch die Parallelleitung fliesst, desto grösser der im Funken sich ausgleichende.

Dagegen tritt nun die Eigenschaft der electrostatischen Capacität in den Vordergrund. Fügt man zu einer Rolle von merklicher Capacität, etwa dem 5000er des Siemens'schen Rheostaten einen capacitätsfreien Widerstand, sei es auch

nur von geringer Grösse, hinzu, so wird $\delta . PM$ kleiner. Dies lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass der hinzugefügte Widerstand das Zuströmen des Extrastromes zu dem Rollencondensator aufhält. Fügt man zu einer nicht capacitätsfreien Rolle eine zweite gleiche, so wird man beide Rollen vielleicht als zwei in Cascade geschaltete Condensatoren betrachten können, dereen resultirende Capacität kleiner ist, als die einer einzelnen Rolle. Hiedurch liesse sich der in vielen Fällen nun kleinere Werth von $\delta . PM$ erklären. Wurden nach Chaperon'schem Verfahren gewickelte Widerstände als Parallelleitung benutzt, so nahm $\delta . PM$ die gleichen resp. noch etwas kleinere Werthe an, wie beim Gebrauch von geradlinigen Flüssigkeitswiderständen resp. einer Summe von bifilar gewickelten Drahtrollen. Daraus folgt, dass Chaperon'sche Rollen sowohl von Selbstinduction als von Capacität frei sind.

Je gleichmässiger der Extrastrom abläuft, desto geringer muss der Einfluss von Selbstinduction und Capacität der Parallelleitung auf das permanente Moment werden. Das ist aber der Fall bei Stäben, sowie bei Drahtbündeln, deren Drähte man leitend mit einander verbunden hat, oder welche von einem leitenden Rohre umgeben sind.

Einen gleichmässigeren Ablauf des Extrastromes erzielt man wohl auch durch Unterbrechung an Quecksilber statt an Platin, vielleicht treten auch aus diesem Grunde bei der Unterbrechung an Quecksilber die beschriebenen Erscheinungen weniger intensiv auf.

Die Eigenschaften von Drahtrollen betreffend führt diese Untersuchung demnach zu folgenden Resultaten:

1. Bifilar gewickelte (also z. B. Siemens'sche Widerstandsrollen mit entgegengesetzter Schaltung der Drähte) besitzen eine nur geringe Capacität, so lange ihr Widerstand die 1000 nicht erreicht. Bei 2000 ist die Capacität schon sehr erheblich.

2. Chaperon'sche Drahtrollen sind, soweit sie geprüft wurden, d. h. bis $W = 3000$ vollkommen capacitätsfrei gefunden. Dass auch der Coëfficient der Selbstinduction bei ihnen verschwindet, geht aus ihrer Vergleichung mit einer Summe kleinerer Siemens'scher, also selbstinductions- und capacitätsfreier Widerstände hervor.

Die Anwesenheit von Spuren von Selbstinduction und electrostatischer Capacität bei einer Drahtrolle liess sich also durch das beschriebene empfindliche magnetische Verfahren zwar constatiren, es war aber nicht möglich, die beiden Eigenschaften zu trennen; denn beide beeinflussten das magnetische Moment in der gleichen Richtung. Dies wird aber möglich, wenn man die Methode etwas abändert.

Giessen, math.-phys. Cab., Mai 1894.

3. *Prüfung der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformel; von Heinrich Rubens.*

(Hierzu Taf. II Fig. 1—2.)

Hr. Ketteler[1]) hat in einer Reihe von Abhandlungen darauf hingewiesen, dass die aus seiner Dispersionstheorie abgeleitete Formel

$$n^2 = n_\infty^2 + \sum_m \frac{M_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

welche den Verlauf des Brechungsindex n als Function der Wellenlänge λ für den Fall wiedergibt, dass auf dem der Untersuchung zugänglichen Spectralgebiet die Reibungsconstante und der Extinctionscoefficient vernachlässigt werden können, den damals bekannten Beobachtungen vollkommen, d. h. innerhalb ihrer Fehlergrenzen genügte. Es war in allen Fällen ausreichend, zwei Glieder der Summe

$$\sum_m \frac{M_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

zu berücksichtigen, welche dadurch charakterisirt waren, dass in dem einem λ_m^2 beträchtlich kleiner, in dem andern erheblich grösser war, als alle in Betracht kommenden λ^2. Physikalisch gesprochen bedeutet dies den Fall zweier Absorptionsstreifen, deren ungefähre Mitte im Ultrarothen bei λ_2 resp. im Ultravioletten bei λ_1 liegen. Der Ausdruck für

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \tag{2}$$

kann alsdann auf die Form gebracht werden:

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \left(\frac{M_2}{\lambda_2^2} + \frac{M_2 \lambda^2}{\lambda_2^4} + \frac{M_2 \lambda^4}{\lambda_2^6} + \ldots\right). \tag{3}$$

Die Glieder in der Klammer nehmen rasch an Grösse ab und man wird für sehr diathermane Substanzen, bei welchen

1) E. Kettler, Wied. Ann. **30.** p. 299. 1887 und Wied. Ann. **31.** p. 322. 1887.

Digitized by Google

der Absorptionsstreifen weit im Ultrarothen liegt, eine genügende Annäherung erhalten, wenn man setzt:

$$n^2 = a^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - k\lambda^2 \tag{4}$$

worin

$$a^2 = n_\infty^2 + \frac{M_2}{\lambda_2^2}\,; \quad k = \frac{M_2}{\lambda_2^4}\,.$$

Ist die Diathermansie des untersuchten Stoffes eine geringere, so wird λ_m kleiner und man wird ein weiteres Glied der Reihe hinzufügen müssen. Man erhält alsdann

$$n^2 = a^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - k\lambda^2 - k_1\lambda^4 \tag{5}$$

und

$$\frac{k}{k_1} = \lambda_2^2\,.$$

Diese Gleichung gestattet also eine angenäherte Bestimmung der Lage für beide Absorptionscentren, während Formel (4) nur die Wellenlänge des ultravioletten Absorptionsbandes erkennen lässt.

Die überraschende Genauigkeit, mit welcher die sogenannte Briot'sche Dispersionsformel meine früheren Messungen im Wärmespectrum des Fluorit [1]) wiedergibt, auf welchem Gebiet sie lediglich als Extrapolationsformel unter Benutzung der von Hrn. Carvallo [2]) berechneten Constanten gebraucht wurde, hat mich neuerdings dazu veranlasst, das bereits vorhandene, ziemlich umfangreiche Beobachtungsmaterial noch weiter zu vermehren und mit Hülfe desselben die Ketteler'schen Dispersionensgleichungen (4) und (5), von welchen die erstere mit der Briot'schen Formel nahezu identisch ist, einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen.

Da es sich im Wesentlichen darum handelte, über ein möglichst grosses Gebiet von Wellenlängen und Brechungsexponenten zu verfügen, war bei der Auswahl der in Betracht kommenden Stoffe neben starker Dispersion eine möglichst weitgehende Durchlässigkeit im ultrarothen und ultravioletten Spectralgebiet maassgebend. Zum Gegenstand der Untersuchung wurden Fluorit, eines der schweren Jenenser Silicat-

1) H. Rubens, Wied. Ann. **51.** p. 381. 1894.
2) Carvallo, Comp. rend. **116.** p. 1189. 1893.

Flintgläser, Quarz, Steinsalz und Sylvin gewählt, während von der Beobachtung der Dispersion in Flüssigkeiten wegen des starken Einflusses, welchen die Temperatur auf die Brechungsindices derselben ausübt, Abstand genommen wurde.

Von den genannten 5 Stoffen ist die Dispersion im Ultravioletten bei zweien bekannt. Für Fluorit und Quarz existiren die Beobachtungen Hrn. Sarasin's[1]) unter Benutzung der Wellenlängenmessungen des Hrn. Cornu[2]), welche neuerdings durch die Arbeit des Hrn. Simon[3]) im hiesigen physikalischen Institut eine gute Bestätigung erfahren haben. Die Brechungsindices im sichtbaren Spectralgebiet sind theils meinen älteren Arbeiten[4]) entnommen, theils mit grosser Sorgfalt neu bestimmt worden. Im Wärmespectrum endlich habe ich meine früheren Messungen unter Anwendung der seither gemachten Erfahrungen mit besseren Mitteln wiederholt und weiter nach Seite der langen Wellen hin ausgedehnt.

Um die durch die Absorptionsbanden des Wasserdampfes und der Kohlensäure[5]) verursachte Fehlerquelle möglichst unwirksam zu machen, bediente ich mich wiederum der Langley'schen Methode und begann mit der Wiederholung der zuletzt ausgeführten Messungsreihe im ultrarothen Dispersionsspectrum des Flussspaths, welche in der p. 268 sub 1) citirten Abhandlung enthalten ist. Es war damals daraut hingewiesen worden, dass die Messungen durch das Zusammenwirken dreier Ursachen nicht über eine Wellenlänge von 6,48 μ hinaus fortgesetzt werden konnten, und zwar einmal wegen der geringen in diesem Spectralgebiet noch vorhandenen Energie, andererseits wegen der zunehmenden Schwierigkeit der auf optischem Wege vorgenommenen Wellenlängenmessung und drittens infolge der mangelnden Achromasie der benutzten Fluoritlinsen. Neuere Versuche haben nun gezeigt, dass sich die drei genannten Hindernisse durch Anwendung vollkommenerer Apparate theils beseitigen, theils beträchtlich vermindern lassen, sodass nun-

1) Sarasin, Archiv des sc. phys. (3) **10.** p. 303. 1883.

2) Cornu, Ann. de l'Ecole Norm (2) 3 u. 4; Archiv des sc. phys. **2.** p. 119. 1879.

3) Simon, Inauguraldissertation. Berlin 1894.

4) H. Rubens, Wied. Ann. **45.** p. 238. 1892 und H. Rubens und B. W. Snow, Wied. Ann. **46.** p. 529. 1892.

5) Vgl. F. Paschen, Wied. Ann. **51.** p. 1. 1894.

mehr die Messungen bis zu einer Wellenlänge von ca. 9 μ ausgedehnt werden konnten.

Die Versuchsanordnung ist der früher benutzten vollkommen analog und aus dem Schema der Fig. 1 leicht zu ersehen. L bedeutet das Zirkonsalzplättchen des Linnemann'schen Brenners, l eine Steinsalzlinse, welche ein Bild desselben auf den Spalt s_1 eines Spectrometers A wirft. Das Instrument A ist mit Hohlspiegeln aus Glas ausgestattet, die durch Kathodenzerstäubung an ihrer Oberfläche mit einem vollkommen homogenen Ueberzug von metallischen Silber versehen sind. Hinter dem Spectrometer A, dessen Tischchen das Beugungsgitter trägt ist ein zweites Instrument B ähnlicher Construction aber von beträchtlich grösseren Dimensionen derart aufgestellt, dass sich sein Spalt s_2 genau in der Fokalebene des ersteren (A) befindet. B enthält das Prisma aus der zu untersuchenden Substanz, deren Dispersion mit der des Gitters verglichen werden soll und trägt am freien Ende des drehbaren Arms das Bolometer b[1]). Die Hohlspiegel des Spectrometers A hatten einen Durchmesser von 32 mm und eine Brennweite von ca. 32 cm; die entsprechenden Dimensionen im Apparat B betrugen 55 mm resp. 57 cm. Beide Instrumente gaben Bilder von tadelloser Schärfe und Klarheit.

Es wurden zwei verschiedene Bolometer in Anwendung gebracht, von denen sich das eine (I) durch geringe Breite, das andere (II) durch grosse Empfindlichkeit auszeichnete. Die meisten Beobachtungen wurden mit dem Bolometer Nr. I ausgeführt, welches aus drei 0,07 mm breiten Streifen eines 0,003 mm dicken Eisenblechs bestand und eine Gesammtbreite von ca. 0,25 mm besass. Sein Widerstand betrug 15 Ohm, die scheinbare Breite im Spectrum 1,5 Minuten. Bei der Herstellung des Belichtungswiderstandes war dafür Sorge getragen, dass die Streifen nicht vollkommen geradlinig, sondern mit einer leichten Krümmung aufgespannt wurden, welche der Krümmung des Spaltbildes im Spectrum sehr nahe gleich kam.

1) In dem Spectrometer B wurde das Prisma durch eine automatisch wirkende Vorrichtung, welche in Fig. 1 nicht gezeichnet ist, stets auf Minimum der Ablenkung gehalten. Auch Spectrometer A war mit einer solchen Einrichtung versehen, doch wurde dieselbe, solange das Gitter benutzt wurde, entfernt.

Das Bolometer Nr. II war aus 13 Streifen eines etwas stärkeren Eisenblechs gefertigt, war 2,4 mm breit und hatte einen Widerstand von 13 Ohm. Es nahm im Spectrum einen Raum von 14 Minuten ein und wurde nur dann zu Messungen benutzt, wenn die Empfindlichkeit des ersten nicht ausreichte. Von einer Kerze in einem Meter Abstand erhielt man mit Hülfe desselben einen Skalenausschlag von 1500 mm, wenn der durch die Bolometerzweige fliessende Strom $^1/_{40}$ Amp. betrug, wobei die Ruhelage des Galvanometers genügend war, um eine Elongation von 1 mm mit Sicherheit erkennen zu lassen.[1])

Zur Erzeugung des Diffractionsspectrums diente das bereits früher benutzte Golddrahtgitter, dessen Constanten mit Hülfe der Theilmaschine von Hrn. H. du Bois und mir zu 0,06620 mm bestimmt worden war.[2]) Auf optischem Wege gemessen ergab sich die Constante gleich 0,06622 unter zu Grunde Legung der bekannten Wellenlänge des Natriumlichts.

Im Gegensatz zu der früheren Untersuchung wurde diesmal die Messung der Wellenlängen nicht durch optische Einstellung des Bolometeroculars b auf die den Spectren höherer Ordnung angehörenden sichtbaren Farbenstreifen, sondern durch Beobachtungen am Theilkreis des Spectrometers A unter Voraussetzung der Gitterconstanten $c = 0{,}06621$ vorgenommen. Ferner wurden zu diesem Zweck stets zwei Beobachtungsreihen für dieselbe Wellenlänge angestellt und zwar derart, dass einmal das rechte, das andere mal das linke Beugungsspectrum benutzt wurde. Als die zu der berechneten Wellenlänge zugehörige Ablenkung wurde alsdann das Mittel der mit Hülfe des Bolometers b in beiden Fällen erhaltenen Lage des Energiestreifens betrachtet. Da dieses Verfahren innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler die gleichen Resultate ergab, wie das früher angewendete, wie aus der Uebereinstimmung der neuen Versuchsergebnisse mit den älteren, sowie aus einigen Controlmessungen hervorging, wurden beide Methoden auf dem neu bestimmten Stück der Dispersionscurve gleichzeitig in Anwendung gebracht.

1) Das benutzte Galvanometer war ein Instrument von der in Gemeinschaft mit Hrn. H. du Bois beschriebenen Form. Vgl. H. du Bois und H. Rubens, Wied. Ann. **48**. p. 236. 1893.

2) H. du Bois und H. Rubens, Wied. Ann. **49**. p. 594. 1893.

Mit Ausnahme der genannten Abänderungen wurden die Beobachtungen in genau der nämlichen Weise vorgenommen wie früher und es genügt in dieser Beziehung auf die in der citirten Abhandlung p. 268 enthaltene Beschreibung zu verweisen.

Infolge der vollkommeneren Einrichtung der Apparate, insbesondere der natürlichen Achromasie der Spiegel, waren die mit dem Bolometer aufgenommenen Energiecurven bedeutend spitzer als früher und die Lage des Maximums resp. der Schwerlinie leichter zu beobachten. Aus dem gleichen Grunde war der Galvanometerausschlag im Maximum erheblich grösser als bei der früheren Untersuchung und es wurde dadurch möglich, sogar mit dem Bolometer Nr. I die bisher erreichte Grenze von 6,48 μ zu überschreiten und bis zu einer Wellenlänge von 8,34 μ vorzudringen. Um noch weiter zu gelangen, war es erforderlich, das empfindliche Bolometer Nr. II anzuwenden und gleichzeitig durch Verbreiterung der Spalte s_1 und s_2 von 1 auf 2,4 mm die im Spectrum vorhandene Energie zu vermehren. Es wurden zunächst einige der bereits ausgeführten Bestimmungen mit dieser Abänderung wiederholt und festgestellt, dass die mit Bolometer Nr. II und den weiten Spalten erhaltenen Zahlenwerthe mit den zuvor ermittelten gut übereinstimmten; dann wurden die Versuche nach Seite der langen Wellen hin fortgesetzt, bis abermals die Energie nahezu unter das beobachtbare Maass herabgesunken war. Das letzte Energiemaximum, dessen Lage noch bestimmt werden konnte, entsprach einer Wellenlänge von 8,95 μ. Die maximale Erwärmung des belichteten Bolometerzweigs betrug in diesem Falle kaum mehr als $^1/_{60000}$ Celsiusgrad.[1])

Die Ergebnisse dieser sämmtlichen Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle Nr. I aufgeführt. Ferner umfasst dieselbe einige von Hrn. Sarasin's Messungen im ultravioletten Spectrum des Fluorits und für das Spectralgebiet von 1 μ bis 6,5 μ, die aus meiner früheren Dispersionscurve interpolirten

1) Die mit Hülfe des Bolometers Nr. II ausgeführten Messungen sind in Tab. I durch ein Sternchen * charakterisirt. — Der Abfall der Energie in diesem Spectralgebiete wird durch die bei ca. 8,5 μ beginnende Absorption des Fluorits noch vermehrt; bei 9 μ absorbirt eine 0,5 cm dicke Fluoritplatte bereits nahezu 20 Proc. der auffallenden Strahlung.

Digitized by Google

Zahlen für die Brechungsexponenten, welche den neuen, stets um 0,5 μ fortschreitenden Wellenlängen entsprachen. Die beiden letzten Spalten enthalten die sich aus der Ketteler'schen Dispersionsformel (4) ergebenden Werthe der Brechungsindices und deren Differenzen δ gegenüber den neu beobachteten sowie den von Hrn. Sarasin im Ultravioletten erhaltenen Zahlen.

Tabelle I.

Fluorit $\varphi = 60^\circ\,0'$.

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beobachtet neu	n beobachtet früher	n berechnet	$\delta \cdot 10^4$
0,19881	36° 52′	1,4963	—	1,4963	0
0,23125	35 3	1,4752	—	1,4750	− 2
0,27467	33 44	1,4596	—	1,4595	− 1
0,32525	32 56	1,4499	—	1,4496	− 3
0,3609	32 34	1,4454	—	1,4453	− 1
0,434	32 5	1,4398	—	1,4397	− 1
0,486	31 52	1,4372	—	1,4371	− 1
0,589	31 36	1,4340	—	1,4339	− 1
0,656	31 29	1,4325	—	1,4326	+ 1
1,000	31 12½	1,4291	1,4290	1,4291	0
1,500	31 0	1,4266	1,4265	1,4266	0
2,000	30 46	1,4240	1,4241	1,4241	+ 1
2,500	30 33½	1,4212	1,4211	1,4213	+ 1
3,000	30 18½	1,4181	1,4180	1,4181	0
3,500	30 1	1,4142	1,4139	1,4141	− 1
4,000	29 41	1,4103	1,4101	1,4101	− 2
4,500	29 15½	1,4050	1,4047	1,4052	+ 2
5,000	28 51	1,4000	1,3995	1,3997	− 3
5,50	28 20½	1,3936	1,3933	1,3937	+ 1
6,00	27 46	1,3864	1,3862	1,3870	+ 6
6,50	27 14	1,3796	1,3796	1,3797	+ 1
6,90	26 45	1,3734	—	1,3738	− 1
7,14	26 25	1,3693	—	1,3694	+ 1
7,36*	26 7	1,3654	—	1,3656	+ 2
7,64	25 45	1,3608	—	1,3608	0
7,86	25 27	1,3570	—	1,3568	− 2
8,13*	25 0	1,3510	—	1,3515	+ 5
8,34	24 42	1,3472	—	1,3473	+ 1
8,56*	24° 23′	1,3432	—	1,3430	− 2
8,73*	24 4	1,3391	—	1,3393	+ 2
8,95*	23 44	1,3348	—	1,3349	+ 1

Von den benutzten Constanten sind M_1 und λ_1^2 ohne Weiteres von Hrn. Ketteler, welchem die Dispersion im sichtbaren und ultravioletten Spectralgebiet bekannt war, über-

Digitized by Google

nommen; a^2 und k sind mit Benutzung der Werthepaare für $1\,\mu$ und $3\,\mu$ neu bestimmt. Die Ketteler'sche Gleichung stimmt, wie man erkennt, mit den Beobachtungen nicht schlechter überein, als die Briot'sche Formel, eine Thatsache, die man aus dem Bau der entsprechenden Ausdrücke für n^2 erwarten durfte.

Die grösste Abweichung findet sich bei $\lambda = 6\,\mu$; doch haben wir es hier zweifellos mit einem Beobachtungsfehler zu thun, welcher durch die in der unmittelbaren Nähe gelegene Absorptionsbande des Wasserdampfs (bei ca. 6,1 μ) hervorgebracht ist. Ueberhaupt sind die in der unmittelbaren Umgebung von Absorptionsstreifen gemachten Beobachtungen weniger zuverlässig als die, welche an anderen Stellen der Energiecurve aufgenommen sind, da sich das Vorhandensein eines Absorptionsbandes bei der Aufnahme des Energiestreifens dadurch documentirt, dass man eine unsymmetrische Curve erhält, deren Maximum nach der entgegengesetzten Seite verschoben ist, in welcher sich das Absorptionsgebiet befindet. Doch lassen sich diese Fehler, welche an und für sich nur wenige Minuten betragen, durch Kenntniss der Energievertheilung im Spectrum der Zirkonlampe mit Einschluss der Gasabsorption von L bis b (Fig. 1) nahezu vollkommen corrigiren.[1]) Auch bilden die umliegenden Punkte stets eine gute Controlle.

Nachdem so der Gang der Dispersion im Fluorit bis zu einer Wellenlänge von ca. 9 μ festgestellt und mit den älteren Beobachtungen sowie mit den aus der Formel berechneten Werthen verglichen war, wurde zu der Untersuchung der andern Stoffe geschritten. Zu diesem Zwecke entfernte man das Gitter von dem Tischchen des Spectrometers A und ersetzte dasselbe durch ein Prisma aus der zu untersuchenden Substanz, während das Fluoritprisma auf dem Spectrometer B belassen wurde. Fiel dann ein Streifen von der Wellenlänge λ und der Ab-

1) Zu diesem Zweck wurden von Zeit zu Zeit Aufnahmen des genannten Energiespectrums in der Weise vorgenommen, dass die von der Zirkonlampe ausgehenden Strahlen den vollen ca. 2,2 m betragenden Weg von L bis b zurückzulegen hatten. Mit Hülfe dieser Curven wurden an den beobachteten Lagen der Maxima kleine Correctionen angebracht, welche durch die rasche Abnahme oder Zunahme der Energie mit der Wellenlänge nothwendig wurden.

lenkung α auf den Spalt s_2 des Spectrometers B, so konnte α durch Ablesung am Theilkreis von A, λ mit Hülfe des auf Wellenlängen geaichten Spectrobolometers B ermittelt werden. Bei diesen Versuchen vertrat also das Fluoritprisma die Stelle des Gitters, mit welchem die zu untersuchenden Substanzen nicht direct, sondern mittelbar verglichen wurden, etwa wie das Gewicht des zu wägenden Körpers mit demjenigen der Normalgewichte bei Anwendung der Tarirmethode. Der Hauptvorzug dieser Anordnung gegenüber der directen Benutzung des Gitters beruht auf der bedeutend grösseren Energie des prismatischen Spectrums verglichen mit dem Diffractionsspectrum, welche in allen Fällen die Anwendung des schmalen Bolometers Nr. I ermöglichte und es zuliess, die Beobachtungen noch weit in das Absorptionsgebiet einiger der untersuchten Stoffe fortzusetzen.

Bei der Beobachtung der Grösse α diente die Ablenkung für die D-Linie als Ausgangspunkt, welche aus optischen Versuchen genau bekannt war. Es wurde das Spectrometer A so eingestellt, dass das zu untersuchende Prisma auf Minimum der Ablenkung stand und das Bild des mittelst Natriumlichts beleuchteten Spalts s_1 genau auf s_2 fiel, was mit Hülfe des Bolometeroculars b mit grosser Schärfe zu erkennen war. Wurde nun der bewegliche Arm des Spectrometers A, welcher den Spalt s_1 und den Spiegel M_1 trug, um einen Winkel α_1 nach Seite der kleineren Ablenkungen gedreht, so war die totale Ablenkung des auf s_2 fallenden Strahls gleich $\alpha_D - \alpha_1$ Die zugehörige Wellenlänge ergab sich, wie bereits oben bemerkt, aus der mit Hülfe des Bolometers b ermittelbaren Lage des Energiestreifens unter Benutzung der durch die vorausgehenden Versuche festgestellten Dispersionscure des Flussspaths. Der geringen Breite des Bolometers sowie der Spalte s_1 und s_2 entsprechend erhielt man bei diesen Versuchen ungemein scharfe Energiemaxima. Besonders bei den Körpern mit starker Dispersion nahm das Spectralgebiet, innerhalb dessen messbare Ausschläge erhalten wurden, nur einen Raum von 5 bis 10 Minuten ein.

Auf die genaue Bestimmung der Dispersion im sichtbaren Spectrum ist in der vorliegenden Untersuchung gleichfalls grosser Werth gelegt worden. Freilich gestattete die unvoll-

kommene Beschaffenheit der Oberfläche des Sylvin- und Steinsalzprismas keine Messung der Brechungsindices mit grösserer Genauigkeit als die bisher erreichte; auch habe ich mich, der Kleinheit des sichtbaren Spectrums wegen, bei den Beobachtungen im Fluorit darauf beschränkt, die früheren Messungen zu wiederholen. Hingegen sind für Quarz und das untersuchte Flintglas die Messungen mit den besten zu Gebot stehenden Mitteln und mit aller Sorgfalt für 7 Linien des sichtbaren Gebiets durchgeführt worden. Es wurden zu diesem Zweck in dem Spectrometer *B* die Spiegelteleskope entfernt und statt deren zwei mit Steinheil'schen Achromaten versehene, zu dem Instrument passende Fernröhren eingesetzt. Die Messung der brechenden Winkel der Prismen erfolgte mittels Gauss'schen Oculars und wurde, ebenso wie die Minimalablenkung für die *D*-Linie in allen Sextanten des Theilkreises ausgeführt. Zur Bestimmung der Dispersion wurde stets nur die Entfernung der beobachteten Spectrallinie von der Natriumlinie [1]) am Theilkreise abgelesen und zwar mit Hülfe der Ocularmikrometer der Ablesemikroskope, bei welchen ein Trommelantheil einem Winkel von 2 Secunden entsprach. Auch hierbei sind andere Stellen des Theilkreises zur Controlle benutzt worden. Zur Erzeugung der Spectrallinien diente der electrische Flammenbogen und eine Wasserstoffröhre in Vebrindung mit einem kräftigen Inductorium. Die Resultate der Messungen, welche bei ca. 19° C. ausgeführt wurden, werden hinsichtlich ihres Absolutbetrags auf ungefähr 5 Einheiten der 6. Decimalstelle richtig sein; die Dispersion hingegen, d. h. die Differenz der Brechungsexponenten für die einzelnen Spectrallinien ist zweifellos genauer.

In den folgenden vier Tabellen ist nun das sämmtliche in der oben beschriebenen Weise gewonnenen Beobachtungsmaterial enthalten. Die Anordnung derselben ist eine ähnliche, wie die der Tabelle I. Die erste Spalte enthält regelmässig die Wellenlängen, die zweite die beobachteten Minimalablenkungen, die dritte die sich daraus ergebenden Brechungsindices. Daran schiessen sich noch ein oder mehrere Doppel-

1) Es wurde stets auf die Mitte zwischen den beiden Natriumlinien eingestellt.

spalten, welche die mit Hülfe der Ketteler'schen Formeln (4) oder (5) für die entsprechenden Wellenlängen berechneten Brechungsindices und deren Differenzen gegen die beobachteten Werthe enthalten. Die Constanten der Gleichung finden sich am Fuss einer jeden Tabelle und zwar sind dieselben mit den gleichen Nummern versehen, wie die entsprechenden Spalten der Tabelle

Tabelle II.

Schweres Silicat-Flint 0,500; $\varphi = 60^\circ\,0'\,14''$.

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beob.	n ber. I	δ I . 10^4	n ber. II	δ II . 10^4
0,40444"	68° 38′ 28″	1,801758	1,801758	0,00	1,8018	0
0,43409	66 44 32	1,787782	1,787796	+ 0,14	1,7878	+ 1
0,48616	65 35 35	1,770658	1,770658	0,00	1,7707	0
0,53496	63 15 48	1,759751	1,759760	+ 0,09	1,7597	− 1
0,58932	62 13 40	1,751094	1,751094	0,00	1,7511	0
0,65633	61 19 55	1,743488	1,743493	+ 0,05	1,7435	0
0,76993	60 20 48	1,735000	1,735000	0,00	1,7351	+ 1
0,936	59 30	1,7276	1,7275	− 1	1,7278	+ 2
1,216	58 44	1,7208	1,7200	− 8	1,7208	0
1,625	58 0	1,7144	1,7125	− 19	1,7142	− 2
2,02	57 22	1,7086	1,7061	− 25	1,7086	0
2,40	56 44	1,7029	1,6989	− 60	1,7028	− 1
2,71	56 13	1,6980	1,6927	− 63	1,6978	− 2
2,98	55 43	1,6934	1,6869	− 65	1,6931	− 3
3,24	55 11	1,6885	1,6808	− 77	1,6884	− 1
3,56	54 30	1,6821	1,6725	− 96	1,6817	− 4
3,83	53 50	1,6758	1,6651	−107	1,6759	+ 1
4,12	53 6	1,6688	1,6565	−123	1,6690	+ 2

I	II
$a^2 = 2{,}951102$	$a^2 = 2{,}9501$
$\lambda^2 = 0{,}040024$	$\lambda^2 = 0{,}0404$
$k = 0{,}0123325$	$k = 0{,}00982$
$m_1 = 0{,}0367219$	$m_1 = 0{,}0367$

Tabelle III.

Quarz $\varphi = 60^\circ\,0'\,18''$.

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beob.	n ber. I	δ I . 10^4	n ber. II	δ II . 10^4
0,19881	51° 15′	1,65070	1,65077	+ 0,7	1,65077	+ 0,7
0,23125	47 36	1,61402	1,61396	− 0,6	1,61396	− 0,6
0,27467	45 4	1,58750	1,58757	+ 0,7	1,58757	+ 0,7
0,31778	43 43	1,57290	1,57273	− 1,7	1,57273	− 1,7
0,35818	42 53	1,56400	1,56395	− 0,5	1,56395	− 0,5
0,40458	42 15 26″	1,557050	1,5571	+ 0,5	1,5571	+ 0,5

Digitized by Google

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beob.	n ber. I	δI. 10^4	n ber. II	δII. 10^4
0,43409	41° 58′ 2″	1,553869	1,5539	+ 0,3	1,5539	+ 0,3
0,48616	41 34 48	1,549606	1,5496	− 0,1	1,5496	− 0,1
0,53496	41 18 39	1,546633	1,5466	− 0,3	1,5466	− 0,3
0,58932	41 5 11	1,544147	1,5442	+ 0,5	1,5442	+ 0,5
0,65633	40 52 32	1,541807	1,5419	+ 0,9	1,5419	+ 0,9
0,76824	40 37 2	1,538930	1,5390	+ 0,7	1,5390	+ 0,7
1,160	40 5	1,5329	1,5330	+ 1	1,5329	0
1,617	39 35	1,5271	1,5271	0	1,5269	− 2
1,969	39 6	1,5216	1,5221	+ 5	1,5216	0
2,32	38 33	1,5156	1,5162	+ 6	1,5152	− 4
2,60	38 4	1,5099	1,5111	+ 12	1,5096	− 3
2,86	37 33	1,5039	1,5057	+ 18	1,5034	− 5
3,06	37 5	1,4985	1,5013	+ 28	1,4983	− 2
3,21	36 42	1,4942	1,4980	+ 38	1,4944	+ 2
3,42	36 8	1,4877	1,4926	+ 49	1,4879	+ 2
3,67	35 28	1,4790	1,4861	+ 63	1,4799	+ 1
3,84	34 58	1,4739	1,4812	+ 73	1,4738	− 1
4,01	34 27	1,4678	1,4761	+ 83	1,4683	+ 5
4,15	33 57	1,4619	1,4717	+ 98	1,4616	− 3
4,26	33 31	1,4567	1,4682	+115	1,4570	+ 3

I	II
$a^2 = 2{,}35681$	$a^2 = 2{,}35681$
$k = 0{,}01113$	$k = 0{,}01113$
$\lambda^4 = 0{,}010627$	$\lambda^4 = 0{,}010627$
$m_1 = 0{,}010654$	$m_1 = 0{,}010654$
	$k_1 = 0{,}0001023$

Tabelle IV.

Steinsalz $\varphi = 60° 2'$.

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beob.	n ber. I	δI. 10^4	ber. II	δII. 10^4
0,434	42° 37′	1,5607	1,5607	0	1,5606	− 1
0,485	41 56	1,5531	1,5532	+ 1	1,5531	0
0,589	7	1,5441	1,5442	+ 1	1,5441	0
0,656	40 47	1,5404	1,5405	+ 1	1,5404	0
0,840	15	1,5345	1,5346	+ 1	1,5345	0
1,281	39 47	1,5291	1,5292	+ 1	1,5291	0
1,761	36	1,5271	1,5271	0	1,5270	− 1
2,36	27	1,5255	1,5255	0	1,5254	− 1
3,37	15	1,5233	1,5234	+ 1	1,5232	− 1
4,05	6	1,5216	1,5218	+ 2	1,5216	0
4,70	38 56	1,5197	1,5201	+ 3	1,5198	+ 1
5,27	47	1,5180	1,5184	+ 4	1,5181	+ 1
5,85	36	1,5159	1,5165	+ 6	1,5161	+ 2
6,90	16	1,5121	1,5127	+ 6	1,5122	+ 1
7,37	6	1,5102	1,5108	+ 6	1,5102	0
7,77	37 57	1,5085	1,5090	+ 5	1,5084	− 1

Digitized by Google

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beob.	n ber. I	δ I . 10^4	n ber. II	δ II . 10^4
8,26μ	46	1,5064	1,5068	+ 4	1,5061	− 3
8,95	37 23	1,5030	1,5034	+ 4	1,5026	− 4
9,00	—	—	1,5031	—	1,5023	—
10,00	—	—	1,4977	—	1,4968	—
11,00	—	—	1,4920	—	1,4909	—
12,00	—	—	1,4850	—	1,4837	—

I	II
$k = 0{,}000858$	$k = 0{,}000884$
$a^2 = 2{,}3288$	$a^2 = 2{,}3285$
$m_1 = 0{,}018496$	$m_1 = 0{,}018496$
$\lambda^2 = 0{,}01621$	$\lambda^2 = 0{,}01621$

Tabelle V.

Sylvin $\varphi = 59° 54'$.

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beobachtet	n berechnet	δ . 10^4
0,434μ	37° 30′	1,5048	1,5048	0
0,486	36 55	1,4981	1,4981	0
0,589	13½	1,4900	1,4899	− 1
0,656	35 57	1,4868	1,4867	− 1
0,940	25	1,4805	1,4806	+ 1
1,584	2½	1,4761	1,4760	− 1
2,23	34 54½	1,4745	1,4745	0
3,23*	45	1,4727	1,4729	+ 2
4,10	39½	1,4716	1,4717	+ 1
4,86	34	1,4705	1,4707	+ 2
5,36	29	1,4695	1,4694	− 1
6,01	23	1,4862	1,4681	− 1
7,23*	8	1,4653	1,4653	0
8,00	—	—	1,4630	—
9,00	—	—	1,4599	—
10,00	—	—	1,4565	—
11,00	—	—	1,4527	—
12,00	—	—	1,4485	—

$a_2 = 2{,}1738$ $m_1 = 0{,}0150$ $\lambda^2 = 0{,}0234$ $k = 0{,}000525$

Die Curven der Fig. II geben eine Darstellung des Verlaufs der Dispersion in den untersuchten fünf Stoffen. Im Einzelnen ist dazu Folgendes zu bemerken

Schweres Silicat Flint.

Die Dispersionscurve zeigt einen stark ausgeprägten Inflexionspunkt im Ultrarothen bei 1,5 μ. Berechnet man die Coefficienten der Gleichung (4) lediglich mit Benutzung der vier sichtbaren Spectrallinien K_β, F, D, K_α, so erhält man die

unter I aufgeführten Zahlen. Die Formel gibt alsdann den Verlauf der Dispersion im sichtbaren Gebiet mit sehr guter Annäherung (grösste Abweichung 1,4 Einheiten der 5. Decimalstelle), erweist sich aber als Extrapolationsformel im Ultrarothen durchaus unbrauchbar, da die mit Hülfe derselben berechneten Brechungsindices von ca. 1 μ ab beträchtlich zu klein ausfallen. Wählt man dagegen zur Constantenberechnung die Wellenlängen und Brechungsindices der drei sichtbaren Linien K_β, F und C, sowie das Werthepaar $= 2{,}02\ \mu$, $n = 1{,}7086$ so erhält man die unter II angegebenen Coefficienten, bei deren Einsetzung in die Formel (4) sich die Dispersion auf dem ganzen der Untersuchung zugänglichen Gebiet mit befriedigender Annäherung berechnen lässt. Es zeigt sich also, dass trotz der genauen Dispersionsmessungen im sichtbaren Gebiet und ungeachtet der ausserordentlich starken Dispersion — es entfallen auf das sichtbare Spectrum mehr als 8^0 — eine genügend exacte Bestimmung der Constanten nicht ohne Benutzung eines dem ultrarothen Zweige der Dispersionscurve angehörigen Punktes möglich ist, eine Thatsache, auf die bereits Hr. Ketteler hingewiesen hat, freilich ohne über ein für diesen Fall so geeignetes Beobachtungsmaterial zu verfügen.

Quarz (ordinärer Stahl).

Noch stärker, wie in der Dispersionscurve des untersuchten Flintglases tritt der Inflexionspunkt in derjenigen des Bergkrystalls hervor. Das gesammte verfügbaren Spectrum umfasst — Hrn. Sarasin's Beobachtungen im Ultravioletten, welche am Kopf der Tabelle III angegeben sind, mitgerechnet, über $17^1/_2{}^0$ wovon etwa 9^0 auf das ultraviolette, $1^1/_2{}^0$ auf das sichtbare und 7^0 auf das ultrarothe Spectrum entfallen. Hr. Ketteler hat mit Hülfe von Hrn. Sarasin's Beobachtungen im sichtbaren und ultravioletten Spectralgebiet die Constanten der Gleichung (4) berechnet. Dieselben würden in die Formel (4) eingesetzt, für die von mir benutzten Wellenlängen die unter I gegebenen Brechungsindices liefern. Man erkennt, dass von 2,32 μ ab starke Abweichungen vorhanden sind, welche weit ausserhalb der Fehlergrenze liegen. Da Hr. Ketteler zur Berechnung der Constanten I von der Heranziehung eines ultrarothen Punktes Abstand genommen hatte, lag die Vermuthung nahe, es würden sich durch Benutzung

eines Werthepaares im Ultrarothen vier andere Constanten auffinden lassen, mit Hülfe deren eine bessere Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werthen der Brechungsexponenten zu erzielen wäre. Doch haben zahlreiche diesbezügliche Bemühungen zu dem negativen Ergebniss geführt, dass sich der Verlauf der Dispersionscurve im Quarz überhaupt nicht durch die Gleichung (4) mit hinreichender Annährung darstellen lässt. Wie man die Constanten auch wählt, stets erhält man für einzelne Spectralgebiete Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Brechungsexponenten, welche 20 und mehr Einheiten der 4. Decimale betragen. Anders dagegen verhält es sich bei Anwendung der strengeren Gleichung (5). Man braucht zu den vier von Hrn. Ketteler berechenten Constanten nur den Coefficienten $k_1 = 0{,}000\,1023$ hinzu zufügen, um mit Hülfe der Formel (5) auf dem gesammten der Untersuchung zugänglichen Gebiet befriedigende Uebereinstimmung zu erhalten, wie man aus den beiden letzten Spalten der Tabelle III ersehen kann. Hieraus geht hervor, dass der ultrarothe Absorptionsstreifen, welcher seinen Einfluss auf die Dispersion im Quarz geltend macht, dem untersuchten Spectralgebiet verhältnismässig nahe liegt und zwar ungefähr bei der Wellenlänge.

$$\lambda_2 = \sqrt{\frac{k}{k_1}} = 10{,}4\ \mu\,.$$

Die angenäherte Lage für die Mitte des entprechenden ultravioletten Steifens ist $\lambda_1 - 0{,}103\,\mu$, sodass zwischen beiden Absorptionscentren ein Gebiet von ungefähr $6^1/_2$ Octaven liegt, von welchen $4^1/_2$ der Messung zugänglich gemacht werden konnten, innerhalb dieses Gebiets erweist sich die Ketteler'sche Formel (51) zur Darstellung der Dispersion als vollkommen geeignet.

Steinsalz.

Die Dispersion im Steinsalz wurde bis zur Wellenlänge $\lambda = 8{,}95\,\mu$, der Grenze der exacten Messungen mit derjenigen im Fluorit verglichen. Ein Blick auf die entsprechende Curve der Fig. 2 zeigt, dass auch für diesen Stoff ein deutlich erkennbarer Inflexionspunkt vorhanden ist; freilich ist derselbe weniger stark ausgeprägt, als bei den bisher betrachteten Sub-

stanzen. Die Resultate stimmen mit meinen früher in Gemeinschaft mit Hrn. Snow ausgeführten Beobachtungen bis etwa $5\,\mu$ gut überein, zeigen aber von da ab mit wachsender Wellenlänge rasch zunehmende Abweichungen, welche, wie sich leicht zeigen lässt, wiederum darin ihren Grund haben, dass ich die damals noch nicht entdeckten bei $6{,}1\,\mu$ und $6{,}6\,\mu$ gelegenen Absorptionsbanden des Wasserdampfes, welche in einem von Fluoritlinsen mit Hülfe eines Steinsalzprismas entworfenen Spectrum nicht getrennt werden können, für den letzten Interferenzstreifen hielt. Denselben entsprechen bei dem von mir benutzten Steinsalzprisma die Ablenkungen $\alpha_1 = 38^0\,31'$ und $\alpha_2 = 38^0\,21'$, während für den vermeintlichen Interferenzstreifen $38^0\,24'$ erhalten wurde.

Mit Hülfe der Dispersionsmessungen, welche Hr. Langley [1]) im Steinsalz ausgeführt hat, und welche das sichtbare Gebiet und ultrarothe Spectrum bis $\lambda = 5{,}3\,\mu$ umfassen, hat Hr. Ketteler die Constanten der Gleichung (4) berechnet. Dieselben sind unter I. am Fuss der Tabelle IV angegeben, deren vierte und fünfte Spalte die mit Hülfe dieser Zahlen erhaltenen Brechungsindices sowie die Differenzen zwischen diesen und den beobachteten Werthen enthält. Man erkennt, dass nicht nur in dem Gebiet von $\lambda = 0{,}434\,\mu$ bis $\lambda = 5{,}27\,\mu$, in welchem die Beobachtungen Hrn. Langley's vorlagen, sondern auch für grössere Wellenlängen, so weit meine Messungen reichen, die Gleichung (4) mit diesen Constanten die Dispersion ziemlich genau wiedergiebt, sodass bei einer Extrapolation der Formel bis $9\,\mu$ die berechneten Wellenlängen noch mit den beobachteten auf ca. $^2/_3$ Proc. übereinstimmen. Durch geringe Veränderung der Constante a^2 und k lässt sich ein noch besserer Anschluss an die beobachteten Zahlen erreichen, wie dies aus den beiden letzten Spalten der Tabelle (4) hervorgeht.

Die Brechungsindices der Wellenlänge $9\,\mu$, $10\,\mu$, $11\,\mu$ und $12\,\mu$ sind ferner mit Hülfe der Gleichung (4) unter Benutzung der Constantengruppen I und II extrapolirt und den übrigen berechneten Werthen beigefügt worden. Die Zahlen der beiden Reihen zeigen mit wachsender Wellenlänge zu-

1) Langley, Ann. de Chim. et de Phys. (6) **9**. p. 433. 1886.

nehmende Differenzen, doch sind dieselben nicht sehr erheblich, sodass die mittelst beider Constantengruppen berechneten Wellenlängen bei 12 μ noch auf 1 bis 2 Proc. miteinander übereinstimmen. Die mit Hülfe der Gruppe II erhaltenen Zahlen sind indessen, wegen der besseren Wiedergabe meiner Beobachtungen, als die zuverlässigeren zu bezeichnen.

Bekanntlich hat Hr. Langley die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines mittelst Russ geschwärzten heissen Körpers bei verschiedenen Strahlungstemperaturen mit Hülfe eines Steinsalzprismas untersucht. Da seine Wellenlängenmessung nicht über die Grenze von 5,3 μ hinausging, so war es ihm nur in wenigen Fällen möglich, und zwar bei den höchsten Temperaturen des strahlenden Körpers, die Wellenlänge der dem Maximum der Energiecurve entsprechenden Strahlen festzustellen. Diese Bestimmung kann nunmehr an der Hand des in Tabelle IV gegebenen Beobachtungsmaterials leicht vorgenommen werden. Die Dispersion ändert sich in den in Betracht kommenden Spectralgebieten nur sehr allmählich so, dass dieselbe auf die Form der Energiecurven sowie auf die Lage der Maxima von geringem Einfluss ist. Die folgende kleine Tabelle VI enthält ausser den von Hrn. Langley beobachteten Temperaturen des strahlenden und bestrahlten Körpers und der zur Maximalordinate gehörigen Minimalablenkung eines Steinsalzprismas von 60° brechendem Winkel auch die entsprechenden Wellenlängen, welche sich aus meinen Beobachtungen hierfür ergeben. Die Zahlen sind, besonders für die tieferen Temperaturen, bei welchen die Bestimmung der Lage des Maximums wegen der Flachheit der Energiecurven sehr schwierig ist, nur angenähert richtig.

Tabelle VI.

Angenäherte Temperatur des strahlenden Körpers in Celsiusgraden	Temperatur des Bolometers	Minimablenkung der Maximalordinate	Wellenlänge
815°	12°	39° 10′	3,7
525	20	39 5	4,1
300	25	38 44	5,4
179	0	38 34	5,9
100	12	38 24	6,4
40	− 6	38 2	7,5
−2	−20	37 36	8,6

Es ist schwierig, aus diesen Zahlen Schlüsse zu ziehen, da eine mit Russ bedeckte Fläche nicht ohne weiteres als „schwarz" angesehen werden darf. Ferner ist die Deutung der Resultate noch dadurch wesentlich erschwert, dass die beobachteten Energiecurven streng genommen die Differenzen zweier Intensitätsvertheilungen darstellen, von denen die eine dem strahlenden Körper, die andere dem bestrahlten Bolometer entspricht, welches ja auch seinerseits Strahlen aussendet. Allerdings ist die Strahlung der Wärmequelle, die Richtigkeit des Stefan'schen Strahlungssatzes vorausgesetzt, stark überwiegend, so lange es sich um beträchtliche Temperaturdifferenzen handelt; doch ist diese Bedingung bei den Versuchen, deren Resultate in den letzten Zeilen der Tabelle VI enthalten sind, keineswegs erfüllt, sodass die dort angegebene Lage des Energiemaximums von der Temperatur des Bolometers zweifellos stark beeinflusst wird. Dennoch soll nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass sich die Wellenlängen der Energiemaxima nahezu umgekehrt verhalten, wie die Wurzeln aus den absoluten Temperaturen des strahlenden Körpers, wie die nachfolgende Zusammenstellung erkennen lässt.

Tabelle VII.

Absolute Temperatur T des strahlenden Körpers	$\sqrt{T}$	Wellenlänge λ der Maximalordinate	$\lambda . \sqrt{T}$
1088	33,0	3,7	122
798	28,2	4,1	116
573	23,9	5,4	129
452	21,2	5,9	125
373	19,3	6,4	124
313	17,7	(7,5)	(133)
271	16,4	(8,6)	(141)

Mit Ausnahme der beiden eingeklammerten Zahlen sind die in der letzten Spalte gegebenen Produkte $\lambda . \sqrt{T}$ von der Emissionstemperatur unabhängig und man darf wohl vermuthen, dass die geringe Temperaturdifferenz zwischen strahlendem und bestrahltem Körper in diesen beiden Fällen die Ursache der Abweichungen ist. Eine definitive Entscheidung der wichtigen Frage, in welcher Weise sich die Wellenlänge des Maximums der ausgesandten Wärmestrahlung mit der Temperatur des strahlenden Körpers ändert, muss freilich zukünftigen Versuchen überlassen bleiben.

Sylvin.

Die Tabelle V gibt den Gang der Dispersion im Sylvin. Die entsprechende Dispersionscurve findet sich Fig. 2 e.

Auch hier ist der Inflexionspunkt wieder deutlich erkennbar und die Curve zeigt ungefähr den gleichen Charakter wie bei dem chemisch nahe verwandten Steinsalz. Bis $5\,\mu$ stimmen die neuen Beobachtungen wieder gut mit den zusammen mit Hrn. Snow ausgeführten Messungen, von da ab zeigen sich, wie bei Fluorit und Steinsalz, die Abweichungen, welche infolge der Absorption des Wasserdampfes herbeigeführt sind. Auch in diesem Fall kann kein Zweifel darüber bestehen, dass das früher bei der Ablenkung $\alpha = 34^0\,22'$ beobachtete Energieminimum nicht der vermuthete Interferenzstreifen erster Ordnung sondern eine Wirkung der bei $6{,}1\,\mu$ und $6{,}6\,\mu$ gelegenen Absorptionsbanden des Wassergases gewesen ist.

Sylvin zeigt zwei ungemein scharfe Absorptionsstreifen, von welchen der eine bei $3{,}23\,\mu$, der andere bei $7{,}23\,\mu$ liegt. Die genaue Wellenlänge dieser Streifen wurde mit Hülfe des geaichten Flussspathprismas und einer planparallelen Sylvinplatte, welche in den Strahlengang eingeschaltet werden konnte, festgestellt und nun von der Zirkonlampe mittelst des Sylvinprismas ein Spectrum entworfen. Es zeigten sich in der beobachteten Energiecurve ausser den bekannten Absorptionsbanden des Wasserdampfes und der Kohlensäure, welche freilich der geringen Dispersion wegen nur als Knicke in der Curve erkennbar waren, die beiden, dem Sylvin angehörenden Minima und zwar bei den Ablenkungen $\alpha_1 = 34^0\,45'$ und $\alpha_2\,34^0\,8'$. Man erhielt so zwei Punkte der Dispersionscurve auf anderem Wege, welche in gewissem Sinne eine Controle für die anderen Messungen bilden. Die entsprechenden Zahlen sind in Tabelle V den übrigen Angaben eingereiht und zur Unterscheidung mit Sternchen (*) versehen.

Die Zahlen der vierten und fünften Spalte der Tabelle V beweisen, dass auch in diesem Stoff die Ketteler'sche Gleichung (4) den Verlauf der Dispersion vollkommen wiedergiebt. Die grössten Abweichungen der berechneten Werthe von den beobachteten betragen kaum zwei Einheiten der vierten Decimal-

stelle, was ungefähr einem Fehler in der Bestimmung der Ablenkung α von einer Minute entspricht. [1])

Man wird aus der Summe des vorgelegten Beobachtungsmaterials den Schluss ziehen müssen, dass die Ketteler'sche Formel (5) resp. (4) allen Anforderungen, welche man von Seiten der experimentellen Praxis an eine Dispersionsgleichung stellen kann, durchaus gerecht wird. Auch in theoretischer Hinsicht hat dieselbe neuerdings wesentlich an Bedeutung gewonnen, da es Hrn. Ketteler [2]) gelungen ist, den Nachweis zu erbringen, dass die von Hrn. H. v. Helmholtz [3]) auf Grundlage der electromagnetischen Lichthypothese entwickelte Theorie der Farbenzerstreuung zu genau den gleichen Schlussformeln führt, wie seine eigene auf elastisch-optischer Basis ruhende Dispersionslehre. Man darf daher die Bestätigung, welche die Ketteler'schen Gleichungen durch die mitgetheilten Beobachtungen erfahren haben, auch in folgender Weise zum Ausdruck bringen:

„Die von Hrn. H. v. Helmholtz entwickelte electromagnetische Theorie der Dispersion ist bei den fünf untersuchten Stoffen auf dem gesammten durchmessenen Spectralgebiet, welches ca. $5^1/_2$ Octaven umfasst, in vollkommener Uebereinstimmung mit der Erfahrung."

Es sei mir zum Schluss gestattet, Hrn. Dr. H. Lehmann, welcher durch Unwohlsein verhindert, an der Ausführung der gemeinsam geplanten Versuche nicht Theil nehmen konnte, mich aber durch seinen freundlichen Rath und Uebernahme eines Theiles der Rechnungen wesentlich unterstützt hat, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Berlin, Physikalisches Institut, Juni 1894.

1) Die Werthe der Brechungsexponenten für die Wellenlängen $8\,\mu$, $9\,\mu$, $10\,\mu$, $11\,\mu$ und $12\,\mu$, welche sich in Tabelle V finden, sind mit Hülfe der Gleichung (4) extrapolirt.

2) E. Ketteler, Wied. Ann. **49.** p. 382. 1893.

3) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. **48.** p. 389 und p. 723. 1893.

4. *Bolometrische Arbeiten; von F. Paschen.*[1])

Hr. K. Ångström macht in diesen Annalen Bemerkungen zu Ansichten und Versuchen, die ich in meinen Abhandlungen „Ueber die Emission der Gase" niedergelegt habe, welche ich nicht unerwidert lassen kann, ohne dass ein beträchtlicher Theil sogar der langwierigen und schwierigen experimentellen Arbeit, die in meinen Abhandlungen kurz zusammengefasst ist, in Frage gestellt erscheint. Ich hoffe, dass das Folgende dazu beitragen wird, die Differenzpunkte zwischen Hrn. Angström und mir, welche dazu zum grossen Theil wohl auf Missverständnissen beruhen dürften, zu beseitigen, sowie auch die Anwendung und Controlle meines Beobachtungsmaterials zu erleichtern.

ad 2. Hr. Ångström wendet sich gegen meine Ansicht, dass Hr. Ångström, als er die Absorptionsstreifen im Spectrum der Kohlensäure untersuchte, bei der Berechnung des Absorptionsbetrages einen Fehler gemacht habe. Obwohl es sich dabei nur um eine geringfügige Differenz von einigen Procent handelt, scheint mir die Sache doch wichtig genug, noch einmal genauer behandelt zu werden, zumal ich in meiner Abhandlung zu wenig allgemein darauf eingegangen bin, sodass sie Hrn. Ångström ziemlich schwer verständlich und unrichtig erscheint.

Ich wähle als concreten Fall wie früher den Hauptabsorptionsstreifen der Kohlensäure. Man will den Absorptionsbetrag im Maximum der Absorption erfahren, der einer Schicht von 7 cm Kohlensäure entspricht. Zu dem Zweck beobachtet man erstens das Energiespectrum S_1 (vgl. Fig. 1), bei dem sich weiter keine Kohlensäureschichten im Gang der Lichtstrahlen befinden, als im Apparate immer vorhanden sind. Man schaltet zweitens eine 7 cm dicke Schicht Kohlensäure ein und beobachtet das Energiespectrum S_2. Aehnlich verfuhr früher

1) Anlässlich einer Notiz von K. Ångström (Wied. Ann. 52. p. 508. 1894) zu meinen letzten Abhandlungen.

Hr. Ångström. Indem im Folgenden *die Dimensionen etc. meines Apparates zu Grunde gelegt werden*, hat Hr. Ångström dann die Absorption berechnet als $J_1 - J_2/J_1$, wo J_1 und J_2 die Intensitäten der zwei Spectra für die Wellenlänge des Maximums der Absorption bedeuten. Ebenso sind alle Anderen verfahren, welche sich früher mit solchen Fragen beschäftigten. Der theoretische Beweis hierzu, den Hr. Ångström jetzt anführt, kann nichts beweisen; denn er gilt, wie Hr. Ångström selber sagt, nur, wenn die Strahlung homogen ist. Aehnlich hat sich auch früher Hr. W. H. Julius schon bezüglich der „Diffusion" geäussert, welche eben die Berechnung der Absorptions- und Reflexionscoefficienten illusorisch mache. Dass dies der Fall ist, hat Hr. Ångström selber früher[1]) erfahren, als er die spectrale Absorption verschieden dicker Dampfschichten untersuchte. Die dort von ihm nach dem angegebenen Verfahren berechneten Absorptionsbeträge fügten sich an den Stellen stärkerer Absorption nicht dem Absorptionsgesetz. In der That enthält jedes wenig dispergirte Spectrum so erhebliche Mengen falsches Licht, dass z. B. im Falle des ziemlich breiten Hauptabsorptionsstreifes der Kohlensäure auch bei Schichtdicken, die sicher alles Licht der betreffenden Wellenlänge absorbiren, die Energie nie bis zur Null heruntergeht. Bei Hrn. Ångström's Apparat bleibt hier eine Intensität von über 50 Proc., bei meinem eine solche von ca. 10 Proc. bestehen. Diese Intensitäten repräsentiren falsches Licht und machen die Anwendung des oben gegebenen Verfahrens ungültig.

Das von mir angegebene und angewandte, von Hrn. Ångström aber beanstandete Verfahren ergiebt im vorliegenden Falle jedenfalls einen richtigeren Werth. Sei S_0 (Fig. 1) die Energiecurve, welche man hier erhalten würde, wenn alle Kohlensäure aus dem Gange der Lichtstrahlen entfernt würde, und J_0 die Intensität an der fraglichen Stelle, so ist es klar, dass der Betrag $J_0 - J_2$ durch 7 cm + 0,8 mm Kohlensäure absorbirt wird. 0,8 mm CO_2 von Atmosphärendruck sind nämlich bezüglich der Absorption ungefähr gleichwerthig mit der vom Licht durchstrichenen Kohlensäure der Zimmerluft

1) K. Ångström, Phys. Rev. **1.** p. 604. 1892.

auf der 83 cm langen Strecke zwischen der Energiequelle und dem Bolometerstreif bei meiner Anordnung. Diese 0,8 mm kommen bezüglich dieser Absorption gegen 7 cm Kohlensäure nicht in Betracht, sodass ich sagen konnte, 7 cm CO_2 absorbiren $J_0 - J_2$.

Die Intensität J_0 kann man nicht ohne die empfindlichsten und kostspieligsten Anordnungen (Vacuumspectralapparat oder dergleichen) beobachten. Ich finde diese Intensität *ungefähr*, indem ich den Curvenzug der Energiecurve vor und hinter dem Absorptionsstreif für das Absorptionsgebiet der Krümmung folgend graphisch interpolire. In dem vorliegenden [1]) Falle ist so J_0 aller Wahrscheinlichkeit nach mit ausreichender Genauigkeit construirt.

Ich mache nach dem Vorstehenden zur Berechnung des Absorptionsbetrages den Ansatz

$$J_0 - J_2/J_0,$$

und habe in meiner Arbeit gezeigt, dass im angezogenen Falle diese Berechnung eine um 6 Proc. höhere und richtigere Absorption ergiebt, als die Berechnung nach dem Ansatz $J_1 - J_2/J_1$, den Grund hierfür bilden die 10 Proc. falsches Licht, die an der betreffenden Stelle meines Spectrum

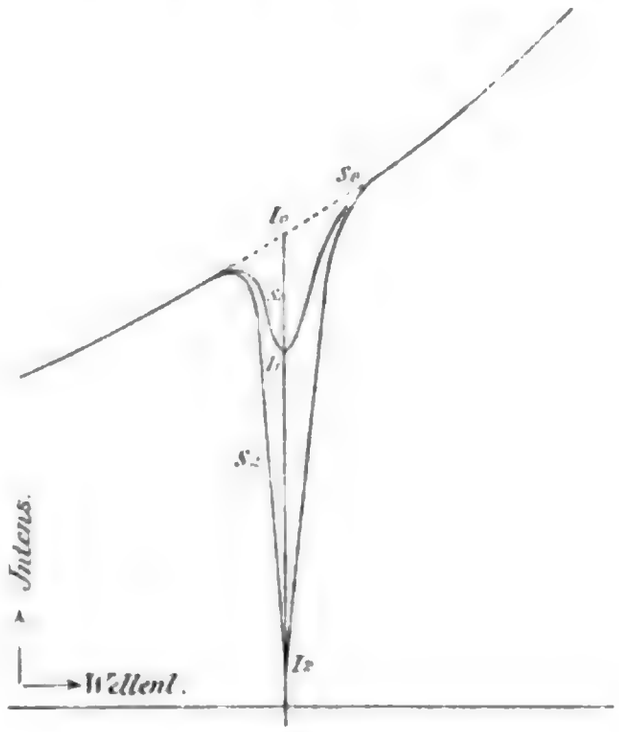


Fig. 1.

1) In anderen Fällen, z. B. für das Gebiet meines Spectrums von 26° bis 29°, wo starke und breite Absorptionen des Wasserdampfes der Zimmerluft liegen, ist diese Construction ebenso wahrscheinlich nicht genau genug. Von der Linie, welche ich hier in meiner Abhandlung gezogen habe, und die Hr. Ångström besonders beanstandet, schreibe ich p. 11 meiner Abhandlung dasselbe, was Hr. Ångström jetzt p. 512 nochmals bemerkt, dass sie nämlich eher zu niedere, als zu hohe Ordinaten habe. Die von mir in diesem Gebiete angegebenen Absorptionsbeträge sind also auch aus diesem Grunde eher zu niedrig, als zu hoch ausgefallen.

den Bolometerstreif treffen. Wäre dieser Apparatfehler nicht vorhanden, so müssten die Berechnungen $J_1 - J_2/J_1$ und $J_0 - J_2/J_0$ im vorliegenden Falle gleiche Werthe ergeben.

Beobachtet man die Absorption bei nur einer Schichtdicke oder kennt man bei Beobachtungen mit mehr Schichtdicken diese Schichtdicken nicht genau, kennt man weiter den Betrag der diffusen Strahlung im Spectrum nicht genau, so kann man keinen richtigeren Werth für die Absorption angeben, als den nach der Formel $J_0 - J_2/J_0$ berechneten. Darum habe ich *alle* meine Angaben über die ungefähre Stärke der Absorption nach diesem Ansatz berechnet. Diese Angaben habe ich nur als *ungefähre* bezeichnet. Sie sind sicher richtiger als Ångström's Angaben. Sie sind aber ebenso sicher noch zu klein, und zwar um so mehr, je stärker der Betrag des falschen Lichtes, oder je schmaler der Absorptionsstreif ist.

Ich möchte nun im Folgenden zeigen, wie man durch zweckmässig angeordnete Beobachtungen trotz der Apparatfehler den *genauen* Werth der Absorption ermitteln kann und diese Apparatfehler zugleich mit erfährt.

Wir beobachten für das oben behandelte Beispiel bei noch einer dritten Dicke der Kohlensäureschicht die betreffende Energiecurve, nennen die drei Schichtdicken d_1, d_2, d_3, wo also d_1 0,8 mm bedeutet entsprechend der CO_2 der Zimmerluft. Die drei dazu beobachteten Intensitäten seien J_1, J_2 und J_3. Wir nennen a den Bruchtheil der Intensität 1, welcher von einer 1 mm dicken CO_2-Schicht von dem homogenen Licht an der angezogenen Spectralstelle absorbirt wird. Schliesslich sei der Betrag des falschen Lichtes an dieser Stelle bezeichnet mit i. Es bestehen alsdann die drei voneinander unabhängigen Gleichungen:

$$(J_0 - i)(1 - a)^{d_1} = J_1 - i$$
$$(J_0 - i)(1 - a)^{d_2} = J_2 - i$$
$$(J_0 - i)(1 - a)^{d_3} = J_3 - i.$$

Aus ihnen kann man J_0, a und i berechnen.

In meinen Versuchen sind die Dicken d nicht so genau bekannt, dass man nach diesem Schema sehr genaue Werthe erhält. Ich will nur bemerken, dass für den angeführten Fall sich aus meinen Versuchen ungefähr ergeben würde $i = 11$ Proc.

und $a = 0{,}37$, d. h. dass hier 11 Proc. falsches Licht auf den Bolometerstreif fällt und dass 1 mm CO_2 37 Proc. von der Wellenlänge 4,3 μ auslöscht.

Im betrachteten Falle ist die absorbirende Substanz ein Gas, welches auch in der Zimmerluft vorkommt. Daher erhielten wir so auch J_0. Für andere Gase wird man das Spectrum J_1 beobachten und noch zwei Absorptionscurven bei zwei verschiedenen Dicken des Gases. Man stellt dann nach obigem Schema zwei Gleichungen auf, in denen J_0 nicht, statt dessen aber J_1 vorkommt und erhält dann nur den wahren Werth von a und i.[1])

---

1) So wird Hr. Ångström diese Werthe aus seinem Beobachtungsmaterial über die Absorption der Gase und Dämpfe berechnen können, soweit er hierbei zwei verschiedene Schichtdicken untersucht hat. Er wird finden, dass die wahren Absorptionen sehr weit abweichen von den von ihm in den Tabellen aufgeführten, und dass i sehr grosse Beträge in seinem Spectrum erreicht. Es genügen die von Hrn. Ångström publicirten Zahlen, um die Berechnung zu machen. Sei a die wahre Absorption, die der Schichtdicke 1 bei Ångström's Versuchen entspricht, und seien α_1 und α_2 die von Hrn. Ångström für die Schichtdicke 1 und 2 angegebenen Absorptionen, J_1 und J_2 die dazu gehörenden übrigbleibenden beobachteten Intensitäten und J' die Intensität vor der Absorption. Sei ferner β das Verhältniss der Intensität des falschen Lichtes zu der des Gesammtlichtes an der Spectralstelle, so hat man die folgenden Gleichungen:

$$a = \frac{J' - J_1}{J' - i}, \qquad \alpha_1 = \frac{J' - J_1}{J'}, \qquad \beta = \frac{i}{J'}, \qquad 1 - \beta = \frac{J' - i}{J'};$$

$$1 - (1 - a)^2 = \frac{J' - J_2}{J' - i}, \qquad \alpha_2 = \frac{J' - J_2}{J'}$$

aus ihnen folgt:

$$\alpha_1 = a(1 - \beta)$$

$$\alpha_2 = (1 - (1 - a)^2)(1 - \beta).$$

Für a und β berechnet sich hieraus:

$$a = \frac{2\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1}, \qquad \beta = \frac{2\alpha_1 - \alpha_1^2 - \alpha_2}{2\alpha_1 - \alpha_2}.$$

Z. B. folgt für Methan aus den Angaben $\alpha_1 = 49{,}4$ und $\alpha_2 = 58{,}8$ bei der Röhrenlänge 60 mm und für die Stelle $3^0\,12{,}2'$ in Hrn. Ångström's Spectrum (Phys. Rev. **1**. p. 604. 1894) für a der Werth 81,0 Proc., während Hr. Ångström in seiner Tabelle aufführt $\alpha_1 = 49{,}4$ Proc. Ebendort beträgt das falsche Licht $\beta = 39$ Proc. des Gesammtlichtes. Das ist sehr viel, da das betrachtete Maximum ausserordentlich breit ist.

Ist der absorbirende Körper kein Gas, sodass auch Reflexionen in Betracht kommen, so muss ausser a und i noch eine diese Reflexionen berücksichtigende Constante als Unbekannte mit eingeführt werden. Man braucht daher noch eine unabhängige Beobachtung mehr. Seien dann r_1 und r_2 die Bruchtheile der Intensität 1, die an der Vorder- und Rückwand der Schicht reflectirt werden, und bedeute

$$R = (1 - r_1)(1 - r_1),$$

so hat man, falls J' jetzt die Intensität bedeutet, die oben mit J_1 bezeichnet ist und J_ν die Intensitäten, die den Dicken d_ν der absorbirenden Substanz entsprechen:

$$(J' - i)\, R\,(1 - a)^{d_\nu} = J_\nu - i\,(\nu = 1, 2, 3).$$

Voraussetzung für die Anwendung dieser Formel ist natürlich, dass die drei Platten von den Dicken d_ν gleiche Oberflächenbeschaffenheit für die Reflexion besitzen.

Durch das Vorstehende glaube ich nicht nur den § 2 der Bemerkungen des Hrn. Ångström richtig gestellt, sondern auch Vieles von seinen Bemerkungen sub 4 klargestellt zu haben: z. B. den Einwand von Hrn. Ångström, dass mein Beobachtungsmaterial zu dürftig wiedergegeben ist, sodass die *weitere Anwendung* sehr verringert wird.

Da man ja doch durch solche Versuche, wie sie von mir angestellt sind, den richtigen Werth von a nicht erhalten kann, sondern nur einen angenäherten, zu kleinen, habe ich geglaubt, eingehenderes Zahlenmaterial aus der Publication fortlassen zu sollen. Ich wüsste nicht, was man mit den sehr vielen Zahlentabellen anfangen wollte, wenn ich z. B., wie die Hrn. Ångström und Julius Absorptionscurven in Zahlen tabellenmässig aufgeführt hätte. Ich glaube nicht, dass das so von diesen Herren publicirte Zahlenmaterial, welches doch nach Obigem sehr von den Eigenthümlichkeiten des benutzten Apparates beeinflusst und vielfach nicht vollständig genug zur Berechnung der wahren Werthe von a ist, eine weitere Anwendung gestattet, als meine Zeichnungen, zu denen einfach die characteristischen Punkte des Spectrum noch einmal mit ihren Wellenlängen und ihren Eigenschaften im Text aufgeführt sind. Man findet so den Absorptionsstreifen im Text bezeichnet, erfährt

dort seine angenäherte Intensität und kann ihn sich im Uebrigen noch an der wiedergegebenen Curve ansehen. Ich habe so, dank der ausserordentlichen Bereitwilligkeit der Redaction dieser Annalen bezüglich der Tafeln viele Seiten der Annalen sparen können.

Bezieht sich dies auf *die Anwendung meines Beobachtungsmaterials*, so steht es mit der *Controlle desselben*, deren Möglichkeit Hrn. Ångström zu klein erscheint, anders.

Ich habe in meiner ersten Schrift eine Energiecurve in extenso aufgeführt, wie sie beobachtet ist, und glaubte damit genugsam erwiesen zu haben, dass das, was ich an Zeichnungen gebe, ohne Beobachtungspunkte einzutragen, eben weiter nichts ist, als der den Beobachtungspunkten genau entsprechende Curvenzug. Hrn. Ångström scheint nicht nur dies zu wenig, sondern er schreibt sogar über die von mir wiedergegebenen Curven: „Es scheint mir auch, dass einige dieser Curven nicht ganz genau die wahren Verhältnisse darstellen“. Ich nehme an, dass dieser Satz sich nur auf die von mir selbst als „ungefähre“ bezeichneten Ausfüllungen der Absorptionsstreifen beziehen soll, und sehe mich demgemäss durch diese Aeusserung des Hrn. Ångström nur veranlasst, auch noch eine der von mir in meiner zweiten Abhandlung wiedergegebenen Curven in extenso zu begründen und von ihr eine Zeichnung beizulegen, in der die Beobachtungspunkte eingetragen sind.

Bei weitem die schwierigsten Messungen dieser Arbeit waren die p. 23—28 beschriebenen, in denen erhitzte Kohlensäure 1. bezügl. ihrer Emission und 2. bezügl. ihrer Absorption untersucht wurde. Ich wähle aus ihnen eine Messung und zwar diejenige, welche zu den Curven 5 und 6 Fig. 8 meiner Abhandlung führte. Ich möchte nämlich gelegentlich dieses Beispieles noch eine Ansicht von Hrn. Ångström erwähnen, welche er p. 512 äussert, indem er sagt: „Ein nicht absolut schwarzer Körper, von einem Gase mit Absorptionsmaxima umgeben, dürfte nämlich in Folge des Gases primär eine verstärkte Strahlung in den Gasmaxima zeigen“. In dem jetzt zu besprechenden Falle war die Gelegenheit für eine solche Verstärkung der Strahlung des berussten Platinstreifs sehr günstig, weil das ihn umgebende Gas eine Temperatur

hatte, die der des Streifs nahe kam. Es geht aus dem Folgenden hervor, dass in der Curve 6 nicht das geringste Anzeichen von einer primär verstärkten Strahlung vorhanden ist. Es kommt also entweder die von mir benutzte Energiequelle dem absolut schwarzen Körper sehr nahe, oder der Satz des Hrn. Ångström bezieht sich auf eine unmerkliche primäre Verstärkung der Strahlung.

Beobachtung am 4. October Morgens. Kohlensäure in dem 7 cm langen Absorptionsrohr, welches durch einen untergesetzten Brenner erwärmt wird.

I. Emission dieser CO_2 (vgl. l. c. Curve 5, Fig. 8).
Temperatur der CO_2 im Rohr 381,7° C.

Minimal-ablenk.	Ausschlag einz.	Ausschlag Mittel	Minimal-ablenk.	hin Ausschlag einz.	hin Ausschlag Mittel	zurück[1]) Ausschlag einz.	zurück[1]) Ausschlag Mittel	Gesammtmittel
28° 42,5′	4,2 3,3	3,8	29° 17,5′	89,1 91,4	90,3	90,0 90,7	90,4	90,4
52,5	4,8 4,9	4,9	19,5	110,0 112,6	111,3			
29° 2,5	6,9 6,2	6,6	21,5	120,5 121,6	121,1	117,0 117,3	117,2	119,2
7,5	8,6 7,9	8,0	23,5	116,6 116,7	116,7	117,6 117,0	117,3	117,0
10,5	14,5 13,1	13,8	25,5	106,4 106,5	106,5	109,1 111,2	110,2	108,4
13,5	38,6 39,2	38,9	27,5	93,5 93,9	93,7	91,3 94,5	92,9	93,3
15,5	60,2 59,7	60,0	29,5	79,4 80,0	79,7	79,5 79,4	79,5	79,6
			31,5	62,4 64,3	63,4	66,1 65,8	66,0	64,7
			33,5	47,0 46,6	46,8	44,6	44,6	45,7
			36,5	25,3 25,7	25,5	24,0 24,9	24,5	25,0
			39,5	11,3 11,0	11,2			
			42,5	6,6 6,7	6,7			
			47,5	4,3 5,4	4,8			
			52,5	3,3 4,2	3,8			
			30° 2,5′	2,9 3,1	3,0			

Temp. 371,8° C.

1) Die Zahlen unter „zurück“ sind nach der Messung der Absorption (sub II) beobachtet.

II. Absorption dieser Kohlensäure (l. c. Curve 6, Fig. 8).
Temp. 377,8° C.

Minimal-ablenkung	hin Ausschlag einzeln	hin Ausschlag Mittel	zurück Ausschlag einzeln	zurück Ausschlag Mittel	Gesammt-mittel
	245				
30° 2,5′	248,8	247,9			
	250,0				
28° 42,5	125,6	125,5	122,7	122,9	124,2
	125,3		123,1		
52,5	137,1	138,0	134,5	134,3	136,2
	138,8		134,1		
29° 2,5	150,0	150,4	148,8	147,4	148,9
	150,8		146,0		
5,5	153,3	154,7			
	156,0				
8,5	156,9	157,0			
	157,1				
11,5	161,2	161,2	160,0	161,4	161,3
	161,1		162,8		
14,5	159,1	160,3	161,8	162,4	161,4
	161,4		162,9		
16,5	157,7	158,3	166,0	166,0	162,2
	158,9				
18,5	157,5	156,7	165,0	166,1	161,4
	155,9		167,1		
20,5	149,5	149,9	157,2	159,4	154,7
	150,3		161,6		
22,5	135,1	136,2	148,6	150,3	143,3
	137,2		152,0		
24,5	118,9	119,8	132,7	133,4	126,6
	120,7		134,0		
26,5	109,8	112.0	121,3	122,7	117,4
	114,2		124,1		
28,5	113,9	114,3	120,2	120,7	117,5
	114,6		121,1		
30,5	132,2	132,9	134,2	135,6	134,3
	133,6		136,9		
32,5	151,4	152,1	152,6	154,1	153,1
	152,8		155,6		
34,5	177,7	179,0	175,0	175,1	177,1
	180,2		175,1		
36,5	198,4	198,0	184,4	185,2	191,6
	197,5		185,9		
38,5	202,6	202,7	199,6	198,4	200,6
	202,7		197,2		
42,5	209 2	210,5	209.8	211,1	210,9
	211,7		212,6		
47,5	217,3	217,7			
	218,0				
52,5	229,7	228,9			
	228,0				
30° 2,5	242,1	243,9	s. Anf.	247,9	245,9
	245,7				

Temp. 375,6° C.

Digitized by Google

Man sieht, dass genau, wie in dem Beispiel meiner ersten Arbeit hin- und rückläufige Beobachtungen angestellt sind, ein Verfahren, welches wegen der Schwierigkeit, den CO_2-Strom und die Temperaturen constant zu halten, für den vorliegenden Fall nothwendig war. Fig. 2 enthält die graphische Darstellung dieser Punkte. So finden sich die Curven 5 und 6 der Fig. 8 meiner früheren Abhandlung in Fig. 2 mit den Beobachtungspunkten noch einmal.

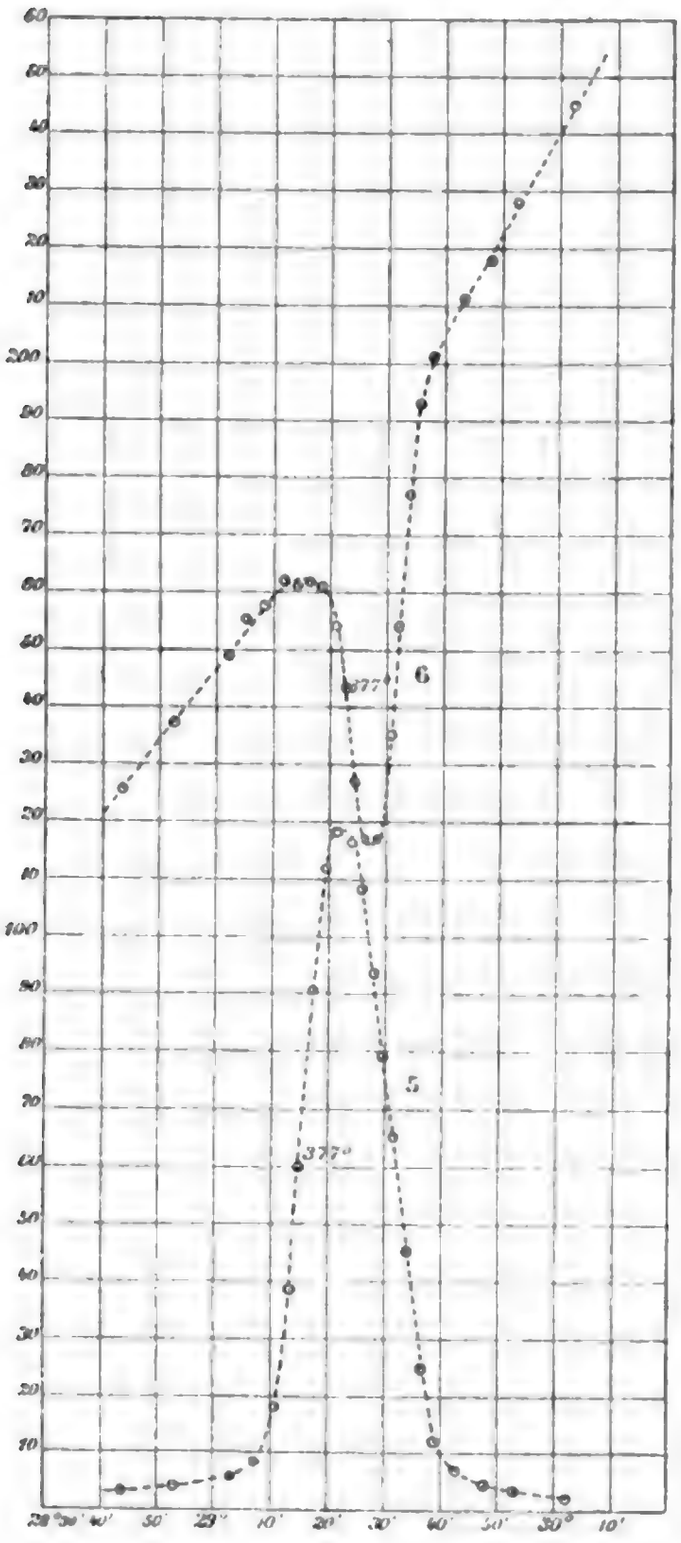


Fig. 2.

ad. 3. Hr. Ångström glaubt, dass meine Spectren hauptsächlich durch die grössere Dispersion schärfer geworden sind. Ich gebe hierunter an, ein wie grosser Spectralbezirk in μ den Bolometerstreifen bei Hrn. Ångström [1]) und mir deckte und zwar bei den Wellenlängen 2,6 μ und 4,3 μ, wo die 2 Streifen der CO_2 liegen.

Man sieht hieraus, dass Hrn. Ångström's Ansicht für 4,3 μ sicherlich zutrifft, da hier meine Dispersion 3,82mal grösser war. Für 2,6 μ ist aber meine Dispersion nur 1,41 mal grösser. Trotzdem erhalte ich auch hier eine ca. 2,5 mal stärkere Absorption der CO_2, als

1) K. Ångström. Öfversigt af kongl. Vetens. Akad. Förh. Stockholm. **9.** p. 549. 1889.

Digitized by Google

Hr. Ångström. Wenn demnach die grössere Dispersion auch mehr zu meinen Gunsten wirkte, als ich in meiner Abhandlung annahm, so glaube ich doch, dass auch die Spiegel noch etwas zur Schärfe beigetragen haben, und dass sie im ultrarothen Spectrum den Linsen entschieden vorzuziehen sind.

bei der Wellenlänge		2,6 μ	4,3 μ
Wellenlängenbezirk auf	Ångström's Bolometer	0,362	0,645
	Paschen's Bolometer	0,256	0,169
	Verhältniss	1,46	3,82

Zu der sub 5. von Hrn. Ångström angegriffenen Schlussfolgerung über die Ermittelung der Sonnentemperatur habe ich eine nothwendige Voraussetzung, die dort nicht besonders hervorgehoben ist, hinzuzufügen. Die Emission der Sonne muss nämlich auch noch eine Temperaturemission sein, wenn der Schluss dort richtig sein soll. Dann aber weiss ich nicht, was Hr. Ångström hieran nicht richtig findet. Ob die Voraussetzung, dass die Sonne gasförmig ist, zutrifft, darüber habe ich doch gar nichts geäussert.

Zu meinem von Hrn. Ångström als nicht neu und nicht genügend beweiskräftig erklärten Versuch betr. der Anschauung von Zöllner und Wüllner, dass Gase von hinreichend grosser Schichtdicke ein continuirliches Spectrum aussenden, muss ich noch bemerken, dass es bei den von Hrn. Ångström nicht näher bezeichneten älteren Versuchen doch auch noch darauf ankommt, wie genau das Fehlen der Absorption durch sie constatirt ist. Dass schon Intensitätsmessungen im Spectrum mit einer Genauigkeit von 1,5 : 4000 angestellt sind, ist mir nicht bekannt. Dass die Kohlensäure in ihrem Absorptionsmaximum bei 7 cm Schichtdicke alles Licht absorbirt, ausserhalb desselben aber bei 33 cm Dicke und der angegebenen Genauigkeit nichts, dürfte doch wohl etwas dagegen sprechen, dass alle Körper, welche wir kennen, für irgend eine Wellenlänge immer ein endliches Absorptionsvermögen besitzen. Auch der Umstand, dass dieser Absorptionsstreif nicht breiter wird, wenn die Schichtdicke ca. um das 40fache vergrössert wird, (l. c. p. 34) dürfte gegen die Ansicht von Zöllner und Wüllner sprechen.

Zu der Constatirung des zweiten geringeren Maximums der Kohlensäure ist zu bemerken, dass an derselben Stelle ein kräftiger Absorptiosstreif des Wasserdanpfes liegt. Da Hr. Ångström diesen nicht kannte, konnte er garnicht wissen, ob sein Trockenverfahren genügte, um den Wasserdampf in seiner Röhre soweit zu beseitigen, dass nicht Spuren von ihm das winzige Absorptionsmaximum von der Intensität 10,6 Proc. bei 2,6 μ verursacht haben. Darum habe ich dies mit einer verschlossenen und mit Phosphorsäureanhydrid und CO_2 beschickten Röhre noch einmal untersuchen zu sollen geglaubt. Aus der hierbei erreichten Trocknung l. c. Fig. 4, Curve 1 und der mir bekannten Absorption einer annähernd bekannten Menge Wasserdampfes konnte ich den sicheren Schluss ziehen, dass die CO_2 hier ebenfalls ein schwächeres Absorptionsmaximum haben müsse.

Schliesslich gibt Hr. Ångström (sub. 6) eine seiner Meinung nach genügende Erklärung von der von mir beobachteten Verschiebung der Intensitätsverhältnisse in den meisten der von mir untersuchten Emissions- und Absorptionsstreifen der Kohlensäure und des Wassergases.

Ich habe geglaubt, in meinen Abhandlungen Erklärungsversuche dieser höchst auffälligen und aus dem sichtbaren Spectrum nicht bekannten Erscheinungen beiseite lassen, dafür die Thatsache selbst aber nach allen nur irgend möglichen Richtungen hin und von möglichst verschiedenen Gesichtspunkten aus untersuchen zu sollen.

Dabei hat sich Folgendes ergeben:

1. Lässt man immer möglichst dieselbe Menge Gas pro Zeiteinheit in dünnem Strome durch die spiralige, vermittelst des electrischen Stromes erhitzte Platinröhre streichen und variirt dabei nichts, als die Temperatur des Platins und somit des Gases, so zeigt sich im Spectralstreif eine deutliche Verschiebung der Intensität und zwar meistens derart, dass das Maximum der Intensität mit wachsender Temperatur nach längeren Wellen rückt. Hierbei sind die Gastemperaturen variirt von 200° C. bis 1200° C.

2. Das Maximum des Absorptionsstreifens des Gases von Zimmertemperatur resp. 100° C. liegt entsprechend dem sub 1 Angeführten noch etwas mehr nach kurzen Wellen, als das

Maximum des Emissionsstreifens bei der tiefsten Temperatur, bei der noch eine Emissionscurve beobachtet werden konnte.

Diese beiden Sätze sind dann für den Hauptabsorptionsstreif der Kohlensäure noch etwas weiter untersucht. So findet sich z. B., dass die entsprechende Strahlung des Bunsenbrenners durch Kohlensäure so absorbirt wird, dass die langen Wellenlängen des Emissionsmaximums eine viel geringere Absorption erleiden, als die kurzen l. c. Fig. 5.

Ferner: Bringt man höher erhitzte Kohlensäure vor den Spalt und dahinter eine Energiequelle, deren Spectrum an dieser Stelle nicht so intensiv ist, wie der Emissionsstreif der CO_2, so erhält man ein Spectrum, in dem 1. bei längeren Wellen ein Emissionsstreif der heissen, 2. bei kürzeren Wellen ein Absorptionsstreif der kalten im Apparat etc. befindlichen CO_2 vorhanden ist (l. c. Fig. 8, Curve 8). Bei niederen Temperaturen der CO_2 zeigt bei dieser Versuchsanordnung das Spectrum der Energiequelle nicht die geringste Erhebung an der Stelle, wo bei höherer Temperatur der Emissionsstreif überragt, so dass sicherlich in Folge des Gases hier primär keine merkbare verstärkte Strahlung des festen Körpers vorhanden ist.

3. hat sich ergeben, und das ist für die Beurtheilung des Erklärungsversuches des Hrn. Ångström von Wichtigkeit, dass die Form der Absorptionsbänder der Gase CO_2 und H_2O immer dieselbe bleibt, wenn man die Schichtdicke des absorbirenden Gases ca. um das 400fache vergrössert, wobei die Intensität der Absorption von 30 Proc. bis zu 100 Proc. wächst. Speciell ist dann *stets genau dieselbe* Lage des Maximums der Absorption vorhanden. Ebenso findet mit der Schichtdicke keine merkliche Verbreiterung der Streifen statt.

Nun meint Hr. Ångström, dass die Verschiebung nur scheinbar und eine Folge der asymmetrischen Verhältnisse in der Umgebung des Maximums sei.[1]) Wenn das emittirende Gas (Versuchsanordnung sub 1 oben) heisser sei, sei die absorbirende Hülle dicker. Eine Folge dieser verschiedenen Absorp-

1) Hierdurch kann sich die Lage des Maximums mit der Schichtdicke in Wirklichkeit nicht ändern. Aber sie würde einem relativ breiten Bolometerstreifen wegen der Formänderungen in der Umgebung des Maximums verändert erscheinen.

tion bei verschieden dicken Gashüllen sei die beobachtete Verschiebung des Absorptionsmaximum.

Dazu ist zu sagen, dass dabei doch nur eine unbedeutende Vergrösserung der Schichtdicke des absorbirenden Gases eintreten kann, und dass doch bei einer jedenfalls unvergleichlich viel stärkeren Vergrösserung der Schichtdicke (Versuchsanordnung sub 3 oben) keinerlei Wanderung des Maximums der Absorption und keinerlei Formänderung des Absorptionsbandes hat constatirt werden können. Diese Thatsache habe ich p. 27 meiner zweiten Abhandlung schon besprochen und dort auch schon die nun von Hrn. Ångström aufgestellte Erklärung als unzulässig zurückweisen müssen. Ich vermag zu dem dort Gesagten nichts Neues hinzufügen, muss aber diese Gründe nachdrücklich nochmals hervoheben. Ich glaube nicht, dass die von Hrn. Ångström vorgeschlagene Erklärung annehmbar ist. Hr. Ångström kennt aus eigener Erfahrung die starke Verschiebung der Intensitätsverhältnisse in den Absorptionsstreifen von Flüssigkeiten mit der Schichtdicke, die ich ebenfalls in meiner dritten Arbeit am flüssigen Wasser constatiren konnte, und die mit einer starken und oft nach beiden Seiten ungleichen Verbreiterung verbunden ist.

Aber die Intensitätsverhältnisse in den Streifen der Gase sind im Gegensatz dazu von der Schichtdicke nicht merklich abhängig.

So lieb es mir gewesen wäre, wenn ich die Erscheinung auf derartige Ursachen hätte zurückführen können, um diese eigenthümliche Discrepanz mit den Grundlagen der Spectralanalyse von Kirchhoff und Bunsen beseitigt zu sehen, so wenig, glaube ich, sind bisher bekannte Erscheinungen hierzu geeignet. Aber Schlüsse aus dieser Erscheinung zu ziehen, oder sie mit bisher nicht bekannten Anschauungen zu erklären, wage ich nicht, ehe diese Sache nicht mit grösserer Dispersion bearbeitet ist, sodass man weiss, was diese Streifen sind, und wie sich bei grösserer Dispersion die Wanderung der Intensität zeigt. Von Untersuchungen mit Rowland'schen Gittern würde ich glauben, dass in dieser Beziehung Aufschlüsse zu erlangen wären.

Hannover, Juni 1894.

5. *Ueber die Dispersion des Fluorits im Ultraroth; von F. Paschen.*

(Hierzu Taf. III Fig. 1—5.)

Das ultrarothe Spectralgebiet befindet sich bezüglich der Wellenlängenbestimmungeu in einem eigenthümlichen Nachtheil gegenüber den Gebieten kürzerer Wellenlänge. Der Grund liegt an den Forschungsmethoden. Während die Photographie und die Benutzung der Gitter die kürzeren Wellenlängen jetzt mit einer Genauigkeit von ca. $^1/_{100}$ Å.-E. zu bestimmen gestatten, ist es im Anfangsgebiete des Ultraroth erst einmal gelungen, Messungen mit dem Gitter zu machen, deren Genauigkeit wenigstens annähernd mit derjenigen der Messungen im sichtbaren Theil vergleichbar sind. Es sind das die Messungen von Abney und Abney und Festing. Diese Forscher stellten sich eigenthümliche ultrarothempfindliche Bromsilbercollodiumplatten her und photographirten das Prismen- und Gitterspectrum mit einer bis dahin nicht gekannten und bisher nicht wieder erreichten Genauigkeit. Die genauen Messungen von Abney erstrecken sich nicht über 1,2 μ hinaus. Erreicht scheint die Wellenlänge 2,7 μ zu sein. Für längere Wellen sind diese Platten nicht mehr empfindlich. Bis hierher scheinen sie aber allen anderen Beobachtungsmitteln weit überlegen zu sein.

Anders steht es mit dem Gebiete der längeren Wellen. Hierfür kennt man bisher keine photographischen Platten und ist allein auf die erwärmende Wirkung des Spectrums und die Thermo-Apparate zu ihrer Messung angewiesen. Diese Messungen stehen bezüglich der Genauigkeit weit zurück hinter den photographischen Bestimmungen und zwar besonders aus folgenden Gründen.

Die Apparate zur Wahrnehmung der langen Wellen sind nicht empfindlich. Wenn man auch in letzter Zeit[1]) Bolometer angefertigt hat, mit denen eine Strahlung nachgewiesen werden

1) F. Paschen, Wied. Ann. **48.** p. 272. 1893.

kann, die einen dünnen berussten Metallstreifen um ein Milliontel Grad Celsius oder sogar weniger erwärmt, so klingt das zwar erstaunlich; aber es bedeutet doch nicht viel. Denn wenn man in einem stark dispergirten Gitterspectrum z. B. Wellenlängen von Linien mit einer Genauigkeit messen will, die wenigstens angenähert den Messungen im sichtbaren Gebiet entspricht, also etwa bis auf 1 Å.-E. genau, so reicht diese Empfindlichkeit noch nicht aus.

Der eigenthümliche Vortheil der Photographie, dass man durch Verlängerung der Exposition relativ schwache Lichtwirkungen durch Summirung wahrnehmen kann, findet sich beim Thermo-Apparate nicht.

Der Vortheil der photographischen Messung, dass die Platte nach der Fixirung mit grosser Bequemlichkeit und Genauigkeit untersucht werden kann, steht einer Messungsmethode beim Bolometer gegenüber, die noch viel umständlicher und schwieriger ist, als die oculare Durchmessung des sichtbaren Gebietes. Will man z. B. die Spectrometereinstellung einer Linie bestimmen, so lässt sich dies ocular immerhin in $^1/_2$ Minute oder weniger mit aller Genauigkeit machen. Die bolometrische Bestimmung erfordert eine Reihe von Intensitätsmessungen, die $^1/_2$ Stunde oder länger dauern.

Dagegen hat die bolometrische Messung einen Vorzug, der allen anderen Methoden fehlt. Sie ergiebt die relativen Intensitätsverhältnisse der benachbarten Spectralstellen mit einer ziemlichen Genauigkeit. Es heisst diesen Vortheil wieder aufgeben, wenn einige Forscher in neuester Zeit die bolometrischen Energiecurven umwandeln in Spectren, welche durch Schattirungen die Linien oder Banden darstellen sollen. Man sollte im Gegentheil versuchen, aus den Schwärzungen photographischer Spectralaufnahmen Energiecurven dieser Spectren herzustellen.

Nach dem Vorstehenden ist es klar, dass es weniger Interesse hat, das Gebiet bis 2,7 μ, für welches photographische Messungen möglich sind, mit dem viel umständlicheren bolometrischen Apparate zu bearbeiten. Dagegen ist es sehr nützlich, das Gebiet der längeren Wellen genaueren Messungen zu erschliessen.

In dieser Beziehung ist bisher wenig erreicht. Zunächst hat man bei der Darstellung der langwelligen Spectren die

Wahl zwischen einem Reflexionsgitter und einem Prisma. Während im Gitterspectrum die Wellenlängen leicht und sicher bestimmbar sind, ist dies im Prismenspectrum bisher viel umständlicher und ungenauer zu machen. Aber das Gitter hat andere, sehr grosse Nachtheile. Erstens ist die Intensität der Beugungsspectren im allgemeinen gering. Zweitens lagern sich bei diesen langen Wellen eine Reihe von Spectren höherer Ordnung über dasjenige erster Ordnung. Will man Linien messen, so ist das kein principieller Nachtheil, da man ja die Linien kürzerer Wellenlänge, die hier liegen, kennt. Die bolometrische Messung würde dadurch nur erschwert. Für bolometrische Ausmessungen von Banden ist ein Uebergreifen höherer Ordnungen schon gefährlicher und für die Messungen an continuirlichen Spectren wird dieser Umstand vollends verhängnissvoll.

Man wird also das Gitter im allgemeinen nur für Linienspectren anwenden können. Besser wird aber auch hierfür das lichtstärkere Prismenspectrum dienen, sobald man seine Wellenlängenscala genau genug festgelegt hat.

Die Prismen, die hier verwendbar sind, das Steinsalz-, Sylvin- und Fluoritprisma, sind in ihren Leistungen sehr verschieden. Das Steinsalz- und Sylvinprisma geben Spectren, welche sich ausserordentlich weit ins Ultraroth zu erstrecken scheinen. Langley schätzt die längsten Wellen, bei denen er im Steinsalzspectrum noch Wärmewirkung constatirt, auf 30 μ. Wenn dies auch nach Messungen von mir viel zu hoch gegriffen erscheint, so erstreckt sich das Steinsalzspectrum doch jedenfalls weiter ins Ultraroth, als das Flussspathspectrum. Dagegen hat das Steinsalz eine Dispersion, die im Sichtbaren noch sehr gross, im Ultraroth schnell abnimmt. Das von Langley geaichte Spectrum von 0,6 μ bis 5,3 μ erstreckt sich bei einem Prisma von 60° über nur 2 Bogengrade, die Wellenlängen von 2 μ bis 5,3 μ über nur 1°. Noch ungünstiger für spectrale Zwecke ist die Dispersion des Sylvins, wenn die Messungen von Rubens und Snow[1]) einigermaassen richtig sind. Dagegen hat das Fluorit nach Rubens eine viel günstigere Dispersion. Dieselbe ist zwar im Roth und ersten Ultraroth noch gering, wächst aber beständig und ist in dem Gebiete

1) H. Rubens u. B. W. Snow, Wied. Ann. **46.** p. 529. 1892.

von 2 μ schon dem Steinsalzspectrum überlegen. Der Spectralbezirk von 2 μ bis 9,7 μ erstreckt sich über 9 Bogengrade. Allein das Fluorit hat gegenüber dem Steinsalz den Nachtheil, dass die Intensisät der Spectren bei 8 μ sehr viel schwächer wird und bei ca. 10 μ infolge einer Absorption der Prismensubstanz gänzlich aufhört. Während also das Steinsalzprisma einen grösseren Theil des ultrarothen Spectrums mit einer Genauigkeit zu durchmessen gestattet, die bis 5,3 μ immer abnimmt, kann man mit Fluorit nur bis ca. 10 μ kommen: aber die Genauigkeit der Messung wird beim Fluorit mit wachsender Wellenlänge eine immer grössere. Bis 1,4 μ ist das Steinsalz dem Fluorit überlegen, von hier an das Fluorit dem Steinsalz bei gleichem brechenden Winkel. Bis 8 μ wird man also zweckmässig Fluorit, und von hier an erst Steinsalz zur Spectralmessung benutzen. Ich selber habe aus diesem Grunde eine Reihe von Messungen mit dem Fluoritprisma gemacht, welche etwa bis 9 μ reichen.

Diese und andere Messungen in diesem Gebiete gewinnen ganz erheblich an Werth, weun es möglich ist, sie genau auf Wellenlängen zurückzuführen. Die Messungen von Rubens erscheinen hierzu nicht genau genug. Ich hatte beim Beginn meiner Arbeiten mit dem Fluoritprisma die Absicht, dasselbe so genau wie möglich, auf Wellenlängen zu aichen und habe mich damals in dieser Beziehung längere Zeit vergeblich bemüht. Diese Bemühungen scheiterten lediglich daran, dass mir ein geeignetes Beugungsgitter fehlte.

Inzwischen ist mir durch die ausserordentliche Freundlichkeit des Hrn. J. E. Keeler, Director des Alleghany-Observatorium, ein ausgezeichnetes, hierzu geeignetes Rowland'sches Concavgitter mit wenigen Strichen pro Millimeter, eins der Langley'schen Gitter, für einige Zeit zur Verfügung gestellt worden, mit dem es mir nunmehr gelungen ist, das ganze mit dem Fluoritprisma durchmessbare Spectralgebiet mit einer bisher kaum erreichten Genauigkeit auf Wellenlängen zurückzuführen.

Ich spreche den Hrrn. S. P. Langley und J. E. Keeler für ihre grosse Freundlichkeit auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Meine Messungen ermöglichen erstens eine genauere spectralanalytische Forschung in dem Spectralgebiete bis 10 μ.

Digitized by Google

Sie dürften ferner nicht ohne Werth sein für die theoretischen Anschauungen über die Dispersion und für die Beurtheilung von Dispersionsformeln.

Bevor ich meine Messungen mittheile, mag es nützlich sein, einige der älteren Dispersionsbestimmungen im Ultraroth etwas näher zu besprechen.

Aeltere Dispersionsbestimmungen im Ultraroth.

Man hat bekanntlich[1]) zwei verschiedene Methoden benutzt, um Wellenlängen im ultrarothen Prismenspectrum zu bestimmen. Die erste Methode beruht darauf, dass man im Spectrum Interferenzstreifen erzeugt, deren Lagerung auf der Wellenlängenscala nach bekannten Gesetzen erfolgt. So haben Fizeau und Foucault, Mouton, E. Becquerel, H. Rubens und E. Carvallo Wellenlängenbestimmungen gemacht und sind oft zu sehr brauchbaren Resultaten gelangt. Man benutzte entweder ein Gypsplättchen oder eine Quarzplatte zwischen parallelen oder gekreuzten Nicols, oder die Reflexion an einer Luftplatte zur Erzeugung der Interferenzstreifen.

Die zweite Methode verwendet das Gitter zur Bestimmung der Wellenlängen. Man lässt Strahlen, die das Prisma unter einer bekannten Ablenkung durchsetzt haben, durch das Gitter beugen und bestimmt so ihre Wellenlänge (Desains und Curie, E. Becquerel), oder man lässt umgekehrt vom Gitter gebeugte und daher bezüglich ihrer Wellenlänge bekannte Strahlen in den Prismenapparat treten und bestimmt deren Ablenkung durch das Prisma. Die letztere Methode ist die bessere und hat in den Händen Langley's schon vor neun Jahren zu glänzenden Resultaten geführt.

Vergleicht man diese zwei Methoden, erstens die der Interferenz, zweitens die Gittermethode, so ist man von vorneherein geneigt, der zweiten entschieden den Vorzug zu geben, und zwar aus folgenden Gründen: Die Interferenzstreifen haben immer eine ziemliche Breite, aus dem Gitterspectrum lassen sich aber beliebig schmale Streifen ausblenden, sodass sich hier die charakteristischen Stellen im Spectrum auf eine Linie von der Breite des Spaltbildes reduciren. Während

1) Vgl. Winkelmann's Handbuch II, p. 416 und 417 aus dem Artikel über Spectralanalyse von H. Kayser.

also im Interferenzspectrum mehr oder weniger verwaschene Streifen einzustellen sind, hat man bei der Gittermethode statt dessen Linien.

Dieser Vorzug wird immer grösser, mit je engerem Spalt und schmalerem Bolometerstreifen man arbeitet. Denn die Linien werden dann immer präciser definirt, die Interferenzbanden aber immer ungünstiger für die Messung. Hiermit hängt ein weiterer Umstand zusammen, welcher die Gittermethode der anderen überlegen macht.

Die Intensitätsvertheilung in den Interferenzbanden ist naturgemäss abhängig von der ursprünglichen Intensitätsvertheilung im unveränderten Energiespectrum, in welchem Interferenzen erzeugt werden. Auch bei der Gittermethode muss die Intensität in den ausgeblendeten Streifen hiervon abhängig sein. Aber, während wieder mit schmalem Spalte diese Abhängigkeit bei der Gittermethode mehr und mehr verschwindet, bleibt sie bei der Interferenzmethode bestehen, ja sie wird hier noch verhängnissvoller, da mit schmalem Spalte die Intensität abnimmt, und man mithin die Energiecurven nicht mehr so genau festlegen kann. Man darf nicht die höchsten und tiefsten Stellen des Interferenzenergiespectrums als charakteristische Punkte annehmen. Wie soll man aber dann verfahren? Rubens u. Snow wenden zuletzt ein eigenthümliches Verfahren an, aus dem recht ersichtlich ist, wie die charakteristischen Punkte von der Energievertheilung im ursprünglichen Spectrum abhängen. Sie ziehen tangirende Energiecurven aussen und innen. Wo diese die Interferenzcurve berühren, sollen die charakteristischen Punkte liegen. Die Beweisführung von Rubens [1]) hierzu sagt allerdings, dass gewisse tangirende Energiecurven die Interferenzcurve in den richtigen Punkten berühren müssen; sie beweist aber nicht, dass die von ihm gezeichneten tangirenden Curven die richtigen sind. Es erscheint also hier eine Willkürlichkeit, die um so grösser ist, je breiter die Interferenzstreifen sind, und die daher rührt, dass die ursprüngliche Energiecurve nicht bestimmt, und die Abhängigkeit [2]) der Interferenzcurve von dieser Energie-

1) H. Rubens, Wied. Ann. 51. p. 392. 1894.

2) Hier ist natürlich nur die Abhängigkeit gemeint, dass die Stärke der Interferenzminima und -Maxima an jeder Stelle proportional der In-

curve experimentell nicht genügend untersucht ist. Aber selbst wenn dies geschehen wäre, könnte die Genauigkeit dieser Methode schwerlich mit derjenigen der Gittermethode concurriren und zwar um so weniger, je breiter die dargestellten Interferenzstreifen sind.

Dagegen erscheint ein Verfahren von Carvallo [1]) äusserst zweckmässig. Carvallo macht sich durch einen Kunstgriff von der Energievertheilung im ursprünglichen Spectrum unabhängig. Er benutzt einen Polarisationsapparat mit zwischengeschalteter Quarzplatte zur Erzeugung der Interferenzstreifen. Der Analysator ist doppelbrechend. Dadurch entstehen zwei Spectren übereinander. In dem einen Spectrum liegen dort die Interferenzminima, wo in dem anderen die Maxima liegen. Diese Spectren fallen auf die zwei temperaturempfindlichen Theile einer differential angeordneten linearen Thermosäule. Die Einstellung geschieht auf Gleichheit der Intensität beider Spectren, d. h. auf den Ausschlag 0 des Thermoapparates. Es ist also erstens eine Nullmethode. Zweitens ist sie offenbar ganz unabhängig von der Energievertheilung in dem ursprünglichen Spectrum. Dies sind sicher wesentliche Vervollkommnungen der Interferenzmethode. Doch absorbiren hierbei die Substanzen des interferenzerzeugenden Apparates

---

tensität der ursprünglichen Energiecurve ist. Eine andere Abhängigkeit, die sich in den Bestimmungen von Rubens u. Snow beim letzten Minimum der Steinsalz- und Fluoritcurve findet, ist natürlich ganz unzulässig. Hier geht das Minimum sogar zu negativen Galvanometerausschlägen herunter. Als vermuthlicher Grund ist angegeben, dass hier der andere Bolometer treif durch Ebonit hindurch erwärmt sein könnte, da bei dieser Einstellung das Energiemaximum gerade auf die Stelle fiel, wo sich der andere Bolometerstreif durch Ebonit geschützt befand. Wenn dem so war, muss dies Minimum als ein höchst unsicheres bezeichnet werden, da es auch ebenso gut ein Maximum der Energie bedeuten könnte, die durch Ebonit hindurch auf den anderen Bolometerstreifen fiel. Bei Steinsalz beruhen auf diesem Minimum die Wellenlängenangaben von 5 μ bis 8 μ. Bei Fluorit konnte ich früher gegen die Bestimmung der längsten Wellen noch andere Einwände anführen. Es ist also auch aus dem hier behandelten Grunde auf die Angaben von Rubens und Snow bei diesen langen Wellen wohl nichts zu geben. Ebonit dürfte ferner nicht der richtige Schirm für ultrarothe Strahlen sein. Meine Bolometer führen Metallbleche als Schirme.

1) Carvallo, Compt. rend. **116**. p. 1189. 1893.

die längeren Wellen beträchtlich, sodass Carvallo nur bis 1,8 μ bei der Aichung eines Flussspathprismas gelangte.

Bei der Gittermethode sind die Wellenlängen unzweifelhaft definirt, und man kann die Messung beliebig verfeinern, wenn man Spalt und Bolometerstreif schmaler macht. Der einzige Uebelstand, welcher dieser Methode anhaftet, ist der, dass die Gitterspectra sehr lichtschwach sind, und dass man demgemäss die Empfindlichkeit des Thermoapparates steigern muss, wenn man mit schmalem Bolometerstreif und Spalt bis zu langen Wellen vorzugehen wünscht. Langley selbst hat meist mit 1 mm breitem Bolometerstreif gearbeitet, eine Anordnung, welche doch noch verhältnissmässig breite Streifen in dem an sich nur sehr schwach dispergirten Steinsalzspectrum ergiebt, und bei der infolgedessen auch noch andere, von der Energievertheilung im ursprünglichen Spectrum herrührende Fehler möglich sind. Trotzdem muss diese Bestimmung von Langley aus dem Jahre 1885 als eine bisher wohl kaum erreichte, jedenfalls nicht übertroffene Leistung bezeichnet werden.

Auch Rubens hat, wie erwähnt, in neuester Zeit die Dispersion des Fluorites nach der Gittermethode bestimmt. Diese Bestimmung hat Werthe geliefert, welche im Gegensatz zu seinen Bestimmungen nach der Interferenzmethode gewiss nicht mehr erheblich unrichtig sein konnten. Aber es lassen sich doch manche Bedenken gegen die Exactheit dieser Bestimmungen geltend machen.

So erweitert Rubens bei den längeren Wellen seinen Prismenspalt beträchtlich, setzt sich dabei also Fehlern aus, von denen oben die Rede war. Ferner benutzt Rubens Gitter, welche aus parallel aufgespannten Drähten entstanden sind. Es ist bisher nicht bekannt, dass man nach solchem Verfahren brauchbare Gitter erhält, und eine Probe von der Leistungsfähigkeit dieser Gitter in den höheren zur Arbeit benutzten Ordnungen, etwa eine photographische Aufnahme von Linienspectren, hätte gewiss nicht schaden können. Allein dies ist kein Einwand prinzipieller Art, denn es kommt offenbar nur darauf an, mit dem Gitter eine bekannte Linie höherer, aber bekannter Ordnung in der Spaltebene des Prismenapparates scharf abzubilden, und das kann auch ein zu anderen Zwecken unbrauchbares Gitter leisten. Doch

schreibt Rubens, dass „die Farbenstreifen, deren Lage zur Bestimmung der Wellenlänge der ultrarothen Linie durch Oculareinstellung gemessen werden musste, bereits infolge der hohen Ordnungszahl der Spectren, denen sie angehörten, und in welchen sich die Fehler des Gitters in erhöhtem Maasse bemerkbar machten, begannen wesentlich unschärfer zu werden."

Es ist das gerade kein gutes Zeugniss für die Rubens'schen Gitter, denn diese Farbenstreifen aus höheren Ordnungen, die im Prismenspectrum sichtbar werden, müssten immer schärfer werden, da die Dispersion der Spectra höherer Ordnungen, aus denen sie stammen, proportional der Ordnungszahl wächst.

Ein anderer, vielleicht schwererer Einwand ist der, dass Rubens nicht nur im Prismen- sondern auch im Gitter-Apparat Linsen und sogar Fluoritlinsen zur Abbildung verwendet. Rubens zieht, um die Unschärfe zu heben, den das Bolometer enthaltenden Tubus in einer Reihe von Fällen aus, wo die Wellenlänge 4,5 μ überstieg. Diese Beobachtungen sind also einem neuen von der Beschaffenheit dieses Tubusauszuges abhängigen Fehler ausgesetzt; die Beobachtungen bei kleineren Wellen, als 4,5 μ aber den Fehlern, welche durch die Unschärfe des durch Linsen abgebildeten Spectrum entstehen. Durch diese Unschärfe und durch die vielleicht etwas geringe Dispersion seines Gitterspectrum werden die durchmessenen Streifen breiter, als sie sein dürften.

Des Weiteren gibt Rubens die von Langley benutzte Methode der Wellenlängenbestimmung auf, indem er im allgemeinen nicht, wie Langley, bekannte Linien auf den Spalt projicirt, sondern eine beliebige Spectralpartie. Erst durch Messungen an den dabei im sichtbaren Theil erscheinenden Streifen wird die Wellenlänge des untersuchten ultrarothen Streifens abgeleitet. Ich glaube nicht, dass dies Verfahren Vortheile vor dem Langley'schen hat. Jedenfalls treten dabei Messungen mit erheblichen Ungenauigkeiten an die Stelle von einfach und sicher gegebenen Wellenlängen, beispielsweise der *D*-Linien. In dem von Rubens mitgetheilten Beispiele variiren die aus den einzelnen sichtbaren Streifen ermittelten Wellenlängen um 0,018 μ. Dies Verfahren bringt weiter den Uebelstand mit sich, dass man schwer mehrmals dieselbe Stelle des Gitter-

spectrums auf den Spalt projiciren kann. Man begiebt sich also einer oder mehrerer Controlbestimmungen, die doch wohl bei so schwierigen Messungen erwünscht sein dürften. So konnte Rubens für den von ihm bei 5,70 μ angenommenen „beträchtlich grösseren Fehler" keinen genügenden Grund auffinden. Eine Wiederholung der Messung hätte wohl in dieser Beziehung Aufklärung schaffen können.

Wir werden sehen, dass diese Bestimmungen von Rubens doch erheblich fehlerhafter sind, als Rubens meint, und dass die Langley'sche Methode richtig ausgeführt, erstens einer Genauigkeit fähig ist, wie sie sich nicht besser wünschen lässt, dass sie mit geeigneten Abänderungen zweitens zur Bestimmung von sehr langen Wellenlängen führt, die noch fast ebenso genau festzulegen sind, wie die kürzeren, und die jedenfalls viel genauer sind und viel weiter reichen, als die äussersten Wellen, die Rubens trotz des Vorsatzes, recht lange Wellen zu erreichen, nach der Interferenzmethode festzulegen gelang.

Die Methode meiner Messungen.

Ich habe mich, wie erwähnt, der zuerst von Langley für die Aichung eines Steinsalzprismas benutzten Methode bedient. Diese Methode ergiebt die Wellenlängen durch eine Coincidenzbestimmung ähnlicher Art, wie sie jetzt häufig zur Festlegung der Normalen bei photographischen Spectralmessungen im Gitterspectrum angewendet wird.

Es werde eine sichtbare Linie von der Wellenlänge λ und der Ordnung m auf den Spalt des Prismenapparates projicirt. Dann fallen zugleich mit ihr Linien auf den Spalt, deren Wellenlänge ist $(m/n)\lambda$, wo n alle ganzen Zahlen von 1 an durchläuft. Diese Linien erhalten durch das Prisma verschiedene Ablenkungen. Man erhält so eine Reihe von Streifen im Ultraroth, deren Wellenlänge man kennt, und deren Lage man mit dem Bolometer bestimmt. Die Methode ergiebt für die Wellenlänge, die zu einer bestimmten Stelle des Prismenspectrums gehört, eine Reihe erwünschter Controllen. Denn, wenn man so alle Ordnungen m und n für dasselbe λ durchmisst, so erhält man denselben Streifen mehrmals und zwar als eine Linie, die je aus einem Spectrum anderer Ordnung ausgeblendet ist. Z. B. erhält man die Linie $\varepsilon . \lambda$ immer dann, wenn m durch ε ohne Rest theilbar ist. Die Wellen-

länge $2 . \lambda$ kann man in allen Fällen wieder erhalten, wenn die Ordnungszahl m von λ eine gerade Zahl ist.

In der Praxis geht es nicht an, alle Streifen höherer Ordnung n zu durchmessen, da bei hohen Ordnungszahlen m des auf den Spalt projicirten λ die Streifen höherer Ordnung n einander immer näher rücken und zuletzt nicht mehr voneinander zu trennen sind, und weil zweitens diese Streifen höherer Ordnung n auch zu geringe Intensität besitzen. Aber die Streifen aus den 2 bis 4 ersten Ordnungen kann man immer bestimmen.

Damit ergiebt sich dann ferner auch für die langen Wellen, die man als Streifen zweiter Ordnung nicht mehr bestimmen kann, eine sehr erwünschte, zuverlässige Controle. Die mit ihnen abgebildeten Streifen aus höherer Ordnung hat man vorher schon als Streifen der ersten, zweiten, oder einer anderen, niederen Ordnung bestimmt, resp. sie fallen in ein Gebiet, dessen Dispersion aus solchen früheren Bestimmungen schon bekannt ist. Man hat infolgedessen zwar für die längsten Wellen selber keine zweite unabhängige Controlbestimmung, wohl aber für diese mit ihnen zugleich abgebildeten kürzeren Wellen, und das ist nach den Gittergesetzen so gut wie eine Controle der langen Wellen selbst. Wir schliessen also dabei, dass wenn der Streif mit der Wellenlänge $m . \lambda/2$ an einer bestimmten, mit anderen unabhängigen Messungen übereinstimmenden Stelle liegt, dass dann der Streif von der Wellenlänge $m . \lambda/1$ an der bestimmten, bolometrisch gefundenen Stelle liegen muss. Dieser Schluss ist natürlich nur dann berechtigt, wenn das Gitter keine „Geister“ oder sonstigen Unregelmässigkeiten hat, d. h. wenn nach der Stelle der Wellenlänge λ erster Ordnung ausser den berechneten Wellenlängen kein Licht anderer Wellenlänge vom Gitter gelangt. Hiervon muss man sich selbstverständlich überzeugen. Erfüllt das Gitter diese Bedingung nicht, so dürfte es jedenfalls oft schwierig sein, über die richtige Wellenlänge der Streifen zu entscheiden. Das von mir benutzte Gitter war von solchen Unregelmässigkeiten soweit frei, dass es nur die berechneten Streifen ergab. Nur in einem einzigen Falle habe ich einen falschen Streifen erhalten, dessen Intensität ca. $^1/_{50}$ derjenigen der richtigen, nächstgelegenen war, sodass er sich dadurch sofort als nicht zu ihnen gehörig kennzeichnete.

Die Apparate und die Anordnung.

Die Anordnung des Prismenapparates war genau dieselbe, wie bei meinen Arbeiten über die Emission der Gase.[1]) Ich hebe aus der früher gegebenen Beschreibung hier nochmals das Folgende hervor: Es sind silberne Hohlspiegel benutzt statt Linsen, eine Anordnung, welche allein eine befriedigende Schärfe im Ultraroth ergiebt. Der exponirte Bolometerstreif bestand aus einem einseitig berussten Platinstreifchen von 7 mm Länge, 0,25 mm Breite und $^1/_{2000}$ mm Dicke und 8 Ohm Widerstand. Er hat sicher nach 2″ langer Bestrahlung seine Temperaturänderung völlig erreicht. Der erste Ausschlag des Galvanometers wird bestimmt. Dieser ist bei der gewöhnlich benutzten theoretischen Empfindlichkeit von ca. $1 \cdot 10^{-5}$° C. pro 1 mm Ausschlag nach 5—6″ beendet. Ich lege auf diese schnelle Ablesung grossen Werth, denn sie ermöglicht trotz der hohen Empfindlichkeit bei 3 Ausschlägen eine Genauigkeit von 0,1—0,2 mm, sodass also mit Sicherheit Temperaturänderungen von 1 bis 2 Milliontel Celsiusgrade nachweisbar waren. Es richtet sich natürlich sehr nach den äusseren Umständen, wie weit man im gegebenen Falle mit der Genauigkeit kommt. Wegen der ausserordentlichen Störungen, denen mein Beobachtungszimmer am Tage ausgesetzt ist, und die dann im allgemeinen cet. par. nur eine Genauigkeit von ca. 0,5 mm zu erreichen gestatten, habe ich alle Messungen, bei denen der Maximalausschlag nur 5 mm oder weniger betrug, nur Nachts gemacht. Die längsten von mir bestimmten Wellenlängen repräsentiren so ein gutes Stück nächtlicher Arbeit; denn die Arbeit mancher Nacht musste noch verworfen werden. Der Maximalausschlag bei der längsten Wellenlänge entsprach einer Temperaturerhöhung der Bolometerstreifen von etwa $^1/_{100000}$° C. Zu beiden Seiten fiel die Energie auf $^1/_{10}$ dieses Betrages herab. Man wird die Schwierigkeiten der Messung beurtheilen, wenn man bedenkt, dass dies messend verfolgt werden musste.

Auf den Gitterapparat ist es nöthig, etwas genauer einzugehen. Das Gitter ist ein Rowland'sches Concavgitter mit 142,1 Strichen pro Millimeter und einer Breite der getheilten

1) F. Paschen, Wied. Ann. **50.** p. 409. 1893; **51.** p. 1. 1894; **52.** p. 209. 1894.

Digitized by Google

Fläche von 132 mm. Die Länge der Furchen beträgt 8 mm. Der Krümmungsradius der concaven Fläche beträgt 1,753 m. Dies Gitter ist das von Langley in seiner Dispersionsarbeit [1]) mit Nr. 2 bezeichnete. Aber es ist, wie mir Hr. Keeler schreibt, von Langley nicht benutzt. Es ist also wahrscheinlich nicht so gut, wie diejenigen, mit welchen Langley gearbeitet hat. Aeusserlich sind einige Theilungsfehler sichtbar, Stellen, wo der Diamant in anderer Weise geritzt hat. Entsprechend finden sich im Spectrum einige „Geister". Aber das Gitter muss bekanntlich schon ein Gutes sein, wenn es „Geister" zeigen kann.

Langley hat in seiner Arbeit das Gitter in der Rowland'schen Aufstellung benutzt, d. h. Gitter, Spalt und Bild auf einem Kreisbogen justirt, dessen Durchmesser gleich dem Krümmungsradius des Gitters ist, und das Bild in Richtung der Gitternormalen entworfen.

Allein es ist sofort klar, dass dies wegen der im Verhältniss zur Dispersion des Prismenspectrum sehr grossen Dispersion des erzeugten Gitterspectrums nicht die günstigste Anordnung ist. Wenn, wie bei Langley und mir, im Prismenspectrum eine Linie die Breite des Spaltes hat, ist die Anordnung offenbar dann am günstigsten, wenn in dem benutzten Gitterspectrum die Dispersion ebenso gross ist, wie für dieselbe Spectralpartie im Prismenspectrum. Eine kleinere Dispersion des Gitterspectrums ist ungünstig, weil die Streifen im Prismenspectrum dann die Breite einer Linie überschreiten. Eine grössere Dispersion ist zwar zulässig, aber wieder ungünstig, weil die Intensität dann unnöthig schwach wird.

Hätte ich das Gitter in der Rowland'schen Anordnung aufgestellt [2]), so wäre die Dispersion des auf den Spalt projicirten Gitterspectrums bis 50 mal grösser gewesen, als im Prismenspectrum. Um geringere Dispersion zu erzeugen, habe ich die vom Gitter kommenden Strahlen durch einen silbernen Hohlspiegel gleicher Brennweite, wie die Hohlspiegel im Prismenapparat, auf den Spalt projicirt. Um dann weiter den Spalt nicht zu weit vom Gitter fortsetzen und ihn dort übermässig

1) S. P. Langley, Ann. de Chim. et de Phys. (VI.) **9**. p. 484. 1886.
2) Im Anfange machte ich Messungen bei solcher Anordnung.

breit machen zu müssen, habe ich auch die vom Spalt kommende Strahlung durch einen silbernen Hohlspiegel dem Gitter zugesandt. Dieser Hohlspiegel ward seinem Spalt soweit genähert, dass das Licht der zur Messung benutzten Spectralpartie das Gitter als paralleles Strahlenbündel verliess und demnach im Focus des ersterwähnten Hohlspiegels scharf abgebildet wurde. Hier befand sich dann der Spalt des Prismenapparates. Diese ganze Anordnung findet sich Fig. 1 skizzirt 1. der Prismenapparat mit dem Spalt s_1, dem Prisma P, den Hohlspiegeln S_1 und S_2 und dem Bolometer B. 2. Die Gitteranordnung mit dem Spalt s_2, dem Gitter G und den Hohlspiegeln Σ_1, Σ_2. Der Strahlengang des von der Energiequelle E kommenden Lichtes ist eingezeichnet.

Die Dispersion des so erzeugten Gitterspectrums betrug immer noch bis 10 mal soviel als die im Prismenspectrum. Um sie noch mehr abzuschwächen, wurde schliesslich der Spalt s_2 des Gitterapparates soviel erweitert, dass die zur Geltung kommende Dispersion nur bis ca. 3 mal so gross war, als im Prismenspectrum. Man überzeugte sich durch sorgfältige Messungen, dass die ausgeblendeten Streifen dann noch ebenso schmal waren, wie bei 50 mal grösserer Dispersion, d. h. etwa die 2- bis 3-fache Breite des Bolometerstreifens hatten. Um die Genauigkeit der optischen Einstellung nicht zu beeinträchtigen, *liess der Gitterspalt sich bilateral erweitern.* Man brachte bei engem Gitterspalt die feine Linie zur genauen Coincidenz mit dem Prismenspalt und erweiterte dann zur Messung den Gitterspalt, soweit es nöthig war. Wieder constatirte man durch eingehende Messungen, dass die Lage der Maxima der ausgeblendeten Streifen unabhängig von der Weite des Gitterspaltes war. Der Spalt s_1 des Prismenapparates ist niemals verbreitert, sondern hatte immer die Breite des Bolometerstreifens. Ich habe geglaubt, mich lieber mit geringerer Intensität begnügen zu sollen.

Mit dieser Anordnung, die ich für sehr wesentlich zum Gelingen der Arbeit ansehe, sind die meisten meiner Messungen gemacht.

Die Messung bestand nun einfach darin, dass z. B. die D-Linien 13. Ordnung auf den Spalt s_1 projicirt wurden. Man konnte diese Linien im dunklen Zimmer selbst in 20. Ordnung

noch sehen und scharf auf den Spalt bringen, wenn man zu ihrer Erzeugung Kochsalz in einem Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse verdampfte. Alsdann ersetzte man die Natriumflamme durch eine an ultrarothen Strahlen sehr reiche Energiequelle und bestimmte die Spectrometerablenkungen, für welche die abgelenkten ultrarothen Streifen das Maximum der Intensität zeigten.

Bezüglich der hierzu geeigneten Energiequellen habe ich mich viel bemüht. Der Gasmotor unseres Instituts ist nicht im Stande, die Dynamomaschine so zu treiben, dass eine Bogenlampe *constant brennt.* Daher musste ich von der Benutzung dieser bei Weitem intensivsten Energiequelle absehen, welche Langley bekanntlich so gute Dienste geleistet hatte.

Viele und mannigfach varriirte Versuche über die von festen Körpern ausgesandten Spectren haben mich Energiequellen kennen gelehrt, welche die bisher üblichen (Zirkonbrenner, glühendes Platin etc.) ganz erheblich an Energie im Ultraroth übertreffen. Kohle, zur hellen Rothgluth erhitzt, hat bei 5 μ schon soviel, oder mehr Energie, als hellweissglühendes Platin, bei längeren Wellen aber sicher noch mehr. Ich habe mir daher eine Glühlampe gebaut, die einen 5 mm breiten Kohlestreifen und zum Durchlassen der ultrarothen Strahlen ein Fluoritfenster enthielt. Für die Beschaffung der Kohlebänder bin ich der Firma Siemens & Halske zu grossem Danke verpflichtet. Erhitzte ich dies Kohleband zur Weissgluth, so kam die Energie dieser Glühlampe im Ultraroth derjenigen der Bogenlampe fast gleich. Allein diese Glühlampe hatte für meine Zwecke einen grossen Nachtheil. Um die Kittung des Fluoritfensters dicht zu halten, musste dies Fenster ca. 10 cm weit von dem Kohlestreifchen entfernt angebracht werden. Es war vor eine an die Kugel der Glühlampe geblasene Röhre gekittet. Infolgedessen war es nicht möglich, das glühende Kohleband nahe genug vor den Spalt zu bringen, sodass nur ein sehr schmales Strahlenbündel zur Messung dienen konnte.

Inzwischen hatte ich gesehen, dass Oxydoberflächen eine ausserordentliche Energie im Ultraroth entwickeln. In dieser Beziehung zeichnet sich besonders das Oxyd des Eisens aus (Fe_3O_4 resp. Fe_2O_3). Die Energie im Ultraroth, die ein solches

Oxyd ausstrahlt, kommt derjenigen der Kohle sehr nahe und übertrifft diejenige des Platins gleicher Temperatur bei langen Wellen um das 10- bis 20fache.

Bekanntlich hat Jacques eine Experimentaluntersuchung über die von verschiedenen Körperoberflächen ausgesandten Energiespectren veröffentlicht. Doch kommt in seinen Zahlen und Curven das erwähnte merkwürdige Verhalten garnicht zum Ausdruck.

Nach meinen Versuchen ergab sich als geeignetste Energiequelle ein mit Eisenoxyd überzogenes Platinstreifchen, welches durch einen constanten Accumulatorenstrom erhitzt wird. Es wird hergestellt, indem man ein Platinstreifchen von $^1/_{100}$ mm Dicke mit einer wässerigen Lösung von Eisenvitriol, schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid bestreicht und durch allmähliche Steigerung der Temperatur das Wasser und die Säure verflüchtigt. Man trägt die Schichten dünn auf und wiederholt die Manipulation, bis die Schicht genügend dick ist. Dies Oxyd haftet ausserordentlich fest am Platin und verträgt die höchste Weissgluth. Es verwandelt sich bei langem Gelbglühen allmählich in eine feinkörnige krystallinische Modification, die aber nicht unwirksamer scheint, sodass die Constanz der ausgesandten Strahlung eine befriedigende ist, wenn man den glühenden Platinstreif durch ein Gehäuse von Pappe vor unregelmässigen Luftströmungen schützt.[1])

Die beschriebene Energiequelle ist sehr wesentlich zum Gelingen meiner Arbeit gewesen. Ohne sie wäre ich nicht

1) Schon die Stärke der z. B. zum Rothglühen nöthigen Stromenergie zeigt das hier benutzte sehr merkwürdige Verhalten dieses Oxydes. War der Platinstreif blank, so brauchte er ca. 10mal weniger Stromenergie (Volt × Amp.), als wenn er mit Oxyd bedeckt zur gleichen Rothgluth erhitzt werden sollte. Aehnlich verhält sich berusstes Platin. zu blankem Plantin. Ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass aus diesem Grunde unsere Glühlampen mit Kohlenfäden sehr unzweckmässig sind. Platinirte ich eins der Kohlebänder in der oben beschriebenen Glühlampe, so brauchte die Glühlampe nunmehr ca. $^1/_{10}$ der Energie, um zur gleichen Helligkeit erhitzt zu werden, als wenn die Kohle nicht platinirt war. Man würde also von Glühlampen mit platinirten Kohlenfäden sofort 10mal mehr mit denselben Kosten brennen können. Allein das Platin auf der Kohleoberfläche verschwand in meinem Versuche bald durch Zerstäubung, sodass diese Sache so noch nicht practisch verwerthbar ist.

zu so langen Wellen gelangt. Ausser ihr sind noch zu einzelnen Messungen benutzt: die oben beschriebene Glühlampe mit dem Fluoritfenster, berusste und blanke Platinbleche, die durch den Accumulatorenstrom erhitzt wurden, ein Zirkonbrenner und die electrische Bogenlampe, die mit ca. 20 Amp. brannte. Ausser der Bogenlampe werden sie alle durch das mit Eisenoxyd bedeckte hellgelb oder weissglühende Platinstreifchen an Energie im Ultraroth übertroffen.

Fehlerquellen.

Es ist aus ocularen Messungen im Spectrum bekannt, dass man das Fadenkreuz immer in gleicher Weise mit der Linie zusammenfallen lassen muss, z. B. immer die Linie halbiren etc. Nun ist der Nullpunkt bei meinen früheren Messungen, die Spectrometereinstellung für die *D*-Linien, immer durch eine oculare Einstellung festgelegt, während die Lage der ultrarothen Streifen durch eine Intensitätsmessung ermittelt wird. Es ist das eine Ungleichmässigkeit bei diesen zwei Einstellungen die zu erheblichen Fehlern führen kann, sobald die Breite des Bolometerstreifen gross ist, und man die Einstellung noch bis auf Bruchtheile der scheinbaren Bolometerstreifenbreite sichern will. Denn wenn man auch das Bild des Spaltes ocular möglichst mit dem Bolometerstreifen zur Deckung bringt, so ist doch nicht gesagt, dass der Streif dann auch durch diese Linie am meisten erwärmt wird. Von dieser letzten Einstellung muss man aber ausgehen. W. H. Julius, K. Ångström, sowie ich selbst, haben immer die oculare Einstellung der *D*-Linien als Nullpunkt benutzt, trotzdem in den betreffenden Arbeiten die Spectrometerablenkungen oft bis zu $^1/_{20}$ der scheinbaren Breite des Bolometerstreifens in Minuten angegeben wurden. Ein Fehler aus dieser Quelle fälscht die in Spectrometerablenkungen angegebene Spectralstelle natürlich nur um einen constanten Betrag; geht man aber zu Wellenlängen über, so entstehen mit der Dispersion variabele Fehler. Diesen Punkt habe ich in verschiedener Weise untersucht.

Zunächst suchte ich die Spectrometereinstellung für die *D*-Linien bolometrisch zu bestimmen. Es ist mir aber trotz einer grossen Zahl von Versuchen nicht gelungen, eine befriedigende Bestimmung hierfür zu erhalten, da die Natronflamme nicht so lange Zeit constant genug zu halten war, wie

die bolometrische Messung erfordert. Aus diesen Versuchen konnte ich nur ersehen, dass bei meinem Apparate zwischen der ocularen und bolometrischen Einstellung eine Differenz von über 1′ vorhanden war.

Auf folgendem Wege beseitigte ich in exacter Weise diese Ungleichmässigkeit. Erst bestimmte man bei abgenommenem Prisma die Energiecurve, welche dem unabgelenkten Spaltbilde entspricht. Dann justirte man das Prisma ins Minimum und legte die Energiecurve des abgelenkten ultrarothen Streifens fest. Rechnete man dann von Maximum zu Maximum dieser Energiecurven, so hatte man die Gleichartigkeit der Einstellung gewahrt und erhielt die richtige Minimalablenkung. Ebenso ist Langley bei seinen Bestimmungen verfahren.

Eine zweite Fehlerquelle, die ebenfalls mit der Breite des Spaltes zunehmen muss, besteht darin, dass die aus dem Gitterspectrum ausgeblendeten Streifen nicht Linien, sondern Spectralpartieen beträchtlicher Breite sind. Ist die Energievertheilung innerhalb einer solchen Spectralpartie nicht gleichförmig, und das ist ja der gewöhnliche Fall, so darf man in dem bolometrisch durchmessenen Spectralstreifen nicht den höchsten Punkt als charakteristischen ansehen, sondern einen Punkt der erst mit Berücksichtigung des Intensitätsverlaufes an dieser Stelle sowohl im Gitter — wie im Prismenspectrum durch complicirte Versuche und Tangentenconstructionen gefunden werden kann.

Auch diese Fehlerquelle konnte ich auf Grund meiner Kenntniss der Spectra verschiedener Körperoberflächen experimentell behandeln. Bei der Minimalablenkung 30° 38′ steigt die prismatische Energiecurve des gelb- oder weissglühenden Platins nach kurzen Wellen ausserordentlich steil an und erreicht bei etwas kürzeren Wellen (Minimalablenkung 30° 50′ bis 31°) ihr Maximum. Dagegen hat die Energiecurve des berussten Platinstreifens, den man nur so hoch (ca. 450°) erhitzt, dass der Russ sicher nicht abbrennt, ihr Maximum bereits bei längeren Wellen (Minimalablenkung 30° 10′ bis 30° 20′) erreicht und fällt bei 30° 38′ bereits steil nach kurzen Wellen ab. Dieser Abfall ist fast so jäh, wie der Anstieg der bezeichneten Platincurve an derselben Stelle.

Digitized by Google

Andererseits ist es nun sehr einfach, denselben Platinstreif erst berusst als Energiequelle für eine Wellenlängenbestimmung an dieser Stelle anzuwenden, und dann, ohne an seiner Stellung oder sonst an der Anordnung das Geringste zu ändern, durch einen starken Strom den Russ von seiner Oberfläche fortzubrennen und ihn weissglühend zum zweiten Male als Energiequelle zu benutzen. Bei der Minimalablenkung 30° 38′ liegt nun der Streif, welcher der vierfachen Wellenlänge der *D*-Linien entspricht. Für diese Spectralstelle genügen die angeführten Energiecurven, um das Maximum dieses Streifens bis auf 0,1 Minute genau festzulegen, d. h. die Differenz der Maxima der zwei Streifen, die mit berusstem und blanken Platin erhalten werden, lässt sich in der beschriebenen Weise mit einer Genauigkeit von 0,1′ ermitteln. Die so gewonnenen Curven werden unten mitgetheilt.

Ferner hätte ein Fehler aus solcher Ursache, wenn er vorhanden wäre, sich offenbaren müssen, wenn man die Spaltbreite des Gitterapparates variirte. Ich habe mich für verschiedene Spectralstellen überzeugt, dass die Lage der Streifenmaxima unabhängig von der Breite des Gitterspaltes war. In dem folgenden Beispiele findet sich neben der mit breiterem Spalt erhaltenen Energiecurve eine andere, bei der weiter nichts geändert wurde, als dass der Gitterspalt ca. dreimal schmäler genommen ward.

Messungen zur Ermittelung des Einflusses der Energievertheilung im ursprünglichen Spectrum auf die Lage der Streifenmaxima. Wellenlänge $\frac{1}{1}$. 0,5893 μ = 2,3573 μ.

Minimalablenkung	breiter Spalt Russ ca. 450° C. Curve 1	breiter Spalt Platin weissglühend Curve 2	schmaler Spalt Curve 3
30° 33,9′	16,2	320,8	115,7
34,9	20,0	439,1	177,9
35,9	23,6	531,5	203,3
36,9	27,9	619,9	260,6
37,9	28,7	655,8	277,5
38,9	28,5	641,2	273,5
39,9	27,6	586,1	246,7
40,9	21,4	496,7	217,4
41,9	17,8	388,1	167,1
42,9	11,7	320,4	122,3
Maxima:	38,2′	38,2′	38,2′

Diese drei Energiecurven finden sich auf Fig. 2 gezeichnet als Curve 1, 2, 3. Die Ordinaten der Curven 2 und 3 sind dabei aber vier- resp. zweimal verkleinert. Auch ist an der Russcurve 1 und der Platincurve 2 oben ein Strich, der den Verlauf der prismatischen Energiequelle des Russes von 450° und des weissglühenden Platins an dieser Spectralstelle skizzirt. Die Maxima aller drei Streifen liegen durchaus an gleicher Stelle. Es ist mithin zu schliessen, dass die Spaltbreiten für meine Versuche gering genug waren, dass die Streifen sich als wirkliche Linien verhielten.

Messungen.

Ich theile eine Beobachtungsreihe im Folgenden ganz ausführlich mit. Es mag dazu eine Messung dienen, bei der die D-Linien der 13. Ordnung auf den Spalt des Prismenapparates projicirt wurden. Es gelangen mit ihnen dann die folgenden Wellenlängen im Prismenspectrum zur Abbildung:

$$\overset{13}{1}\lambda_D, \quad \overset{13}{2}\lambda_D, \quad \overset{13}{3}\lambda_D, \quad \frac{13}{4}\lambda_D \text{ etc.}$$

wo λ_D die Wellenlänge der D-Linien, also $0{,}5893\,\mu$ bedeutet. Die vier angeführten Streifen grösster Wellenlänge habe ich bestimmt. Die erhaltenen Curven folgen hierunter. Die Curven sind an verschiedenen Tagen erhalten. Die Minimalablenkungen sind immer von dem Maximum der Energiecurve des unabgelenkten Spaltbildes an gezählt.

Messung am 7. Mai Abends.

Wellenlänge $\overset{13}{1}\,0{,}5893 = 7{,}6612\,\mu$.

Minimalablenkung	hin Ausschlag einzeln	hin Ausschlag Mittel	zurück Ausschlag einzelne	zurück Ausschlag Mittel	Gesammtmittel
25° 12,7′	2 0,9 0,3	1,1			1,1
14,7	1,6 1,6 2,1	1,8	2,2 1,2 0,9	1,4	1,6
16,7	3,1 2,7 2,5	2,8	2,0 1,8 2,1	2,0	2,4

Digitized by Google

Minimal-ablenkung	hin Ausschlag einzelne	hin Ausschlag Mittel	zurück Ausschlag einzelne	zurück Ausschlag Mittel	Gesammt-mittel
25° 18,7′	4,7 5,0 4,8	4,8	4,7 4,1 3,8	4,2	4,5
20,7	6,4 6,5 6,5	6,5	4,8 5,5 5,4	5,2	5,9
22,7	7,0 7,5 7,5	7,4	7,5 6,8 6,9	7,1	7,3
24,7	7,1 7‘2 7,7	7,3	7,4 7,7 6,7	7,1	7,2
26,7	5,7 6,3 6,8	6,3	7,1 5,7 5,5	6,1	6,2
28,7	4,9 5,6 4,6	5,0	4,7 3,8 4,7	4,4	4,7
30,7	3,0 3,4 3,6	3,3	4,0 4,1 3,8	4,0	3,7
32,7	2,6 2,4 2,7	2,6	2,4 3,5 1,7	2,5	2,6
34,7	1,4 2,1 0,9	1,5			1,5

Temperatur im Anfang 16,2° C., Ende 16,6° C. (in der Nähe des Prismas).
Energiemaximum bei 25° 24,0′.

Wellenlänge $\frac{13}{2}$ 0,5893 μ = 3,8306 μ.

Minimalablenkung		29° 41,7′	42,7	43,7	44,7	45,7	46,7	47,7	48,7
Ausschlag	einzelne	44,5	54,6	61,0	62,9	61,9	56,6	48,1	40,2
		44,0	54,4	60,2	62,7	62,2	56,9	48,4	40,3
	Mittel	44,3	54,5	60,6	62,8	61,1	56,8	48,3	40,3

Temperatur am Anfang 16,0° C., am Ende 16,2° C.
Das Energiemaximum liegt bei 29° 44,9′.

Messung am 30. April. Wellenlänge $\frac{13}{3}$ 0,5893 μ = 2,5537 μ.

Minimalablenkung		30° 25,8′	27,8	29,8	31,8	33,8	35,8	37,8	39,8
Ausschlag	einzelne	8,1	17,7	31,2	36,7	37,0	28,4	18,6	11,0
		9,0	16,6	30,6	36,5	34,3	27,0	18,7	10,9
	Mittel	8,6	17,0	30,9	36,6	35,7	27,7	18,7	11,0

Temperatur am Anfang 18,6° C., Ende 18,7° C.
Energiemaximum bei 30° 32,2′.

Digitized by Google

Messung am 23. April. Wellenlänge $\overset{13}{4}$ 0,5893 μ = 1,9153 μ.

Minimal-ablenkung	Ausschläge einzelne	Mittel	Minimal-ablenkuug	Ausschläge einzelne	Mittel
30° 44,3′	16,6 15,1	15,9	30° 50,3	33,4 33,5	33,5
45,3	21,0 21,7	21,4	51,3	31,6 31,4	31,5
46,3	26,9 27,5	27,2	52,3	26,5 26,5	26,5
47,3	31,0 31,6	31,3	53,3	21,9 21,8	21,9
48,3	34,5 34,9	34,7	54,3	16,9 17,8	17,4
49,3	35,4 34,4	34,9			

Temperatur am Anfang 16,6° C., am Ende 17,0° C.
Energiemaximum bei 30° 49,2′.

Diese Streifen finden sich Fig. 2 graphisch aufgetragen. Ebendort gebe ich eine Reihe der von mir zur Messung benutzten Streifen wieder, und zwar hauptsächlich diejenigen bei langen Wellen, aus denen man ein Bild von den Curven erhält, welche hier zur Ermittelung der Minimalablenkungen dienten. Unter dem Maximum jeder Curve steht der Quotient m/n der Ordnungszahlen. Die eine von Rubens wiedergegebene Curve habe ich ebenfalls zum Vergleich mit meinen Curven mit eingetragen. Sie bezieht sich auf die gleiche scheinbare Breite des Bolometerstreifen.

Solcher Curven wurden nun für jede Wellenlänge eine ganze Reihe beobachtet. In der folgenden Zusammenstellung gebe ich die Resultate dieser Beobachtungen für fünf Wellenlängen an. Nämlich für die Wellenlängen

$$\overset{13}{1}\lambda_D,\quad \overset{13}{2}\lambda_D,\quad \overset{13}{3}\lambda_D,\quad \overset{13}{4}\lambda_D$$

und für diejenige $8/1\,\lambda_D$, für welche die meisten Beobachtungen gemacht sind. Man erhält hierdurch ein Bild von der Genauigkeit der Endwerthe. In der ersten Spalte steht das Verhältniss m/n der Ordnungszahlen, in der zweiten die Minimalablenkung, in der dritten der maximale Galvanometerausschlag bei der betreffenden Messung, in der vierten die benutzte Wärmequelle, in der fünften die Temperatur in der Nähe des Prismas in der sechsten das Datum der Messung.

Digitized by Google

Wellenlänge $\frac{13}{1}$ 0,5893 μ = 7,6612 μ.

$\frac{m}{n}$	Minimal-ablenkung	Ausschlag	Wärmequelle	Temperatur ° C.	Datum
13	25° 26,1′	3,6	Platin	17,5	15. 4
1	27,2	3,7	mit	17,6	22. 4
	24,1	10,1	Eisenoxyd	19,0	30. 4
	24,3	9,3		16,8	6. 5
	24,3	8,7		16,9	7. 5
	24,0	7,3		16,4	7. 5
	25,6	8,8		16,2	9. 5
	25,5	6,8		17,0	9. 5
	26,5	11,0		17,6	10. 5
	26,3	8,5		17,4	11. 5
	26,0	7,5		20,2	17. 5
Mittel	25° 25,43′ ± 0,22			Mittel 17,5° C.	

Wellenlänge $\frac{13}{2}$ 0,5893 μ = 3,8306 μ.

13	29° 45,1′	16,2	Platin	18,0	15. 4
2	44,3	19,7	mit	18,3	21. 4
	44,9	16,6	Eisenoxyd	17,0	22. 4
	45,3	21,8		16,5	23. 4
	45,6	85,9		18,3	30. 4
	45,0	84,9		16,5	6. 5
	45,1	70,2		16,5	7. 5
	44,9	62,8		16,1	7. 5
	44,9	77,5		15,8	9. 5
	44,4	52,4		17,0	9. 5
	44,8	86,6		17,3	11. 5
	44,8	53,8		17,3	11. 5
Mittel	29° 44,93 ± 0,068			Mittel 17,05° C.	

Wellenlänge $\frac{13}{3}$. 0,5893 μ = 2,5537 μ.

13	30° 31,9′	25,1	Platin	18,1	15. 4
3	32,0	33,3	mit	17,3	22. 4
	32,0	34,4	Eisenoxyd	16,7	23. 4
	32,2	36,6		18,7	30. 4
	32,7	31,4		20,5	17. 5
Mittel	30° 32,16′ ± 0,097			Mittel 18,5° C.	

Wellenlänge $\frac{13}{4}$. 0,5893 μ = 1,9153 μ.

13	30° 48,82′	16	Platin	18,2	15. 4
4	49,2	32,6	mit	17,5	22. 4
	49,2	34,9	Eisenoxyd	16,9	23. 4
Mittel	30° 49,07′ ± 0,085			Mittel 17,5° C.	

Digitized by Google

Wellenlänge $\frac{8}{1} \cdot 0{,}5893\,\mu = 4{,}7146\,\mu$.

m / n	Minimalablenkung	Ausschlag	Wärmequelle	Temperatur ° C.	Datum
8	29° 2,4′	30	Pt m. Fe.	—	7. 4
1	2,7	23		—	2. 4
	2,1	29		17,7	17. 4
16	2,9	17,3		18,8	29. 4
2					
8	2,6	165		21,4	17. 5
1	3,1	78		21,4	17. 5
16	2,6	41,2		17,5	17. 5
2	2,9	34		17,4	11. 5
	1,8	50,2		18,5	11. 5
	3,0	105	Bogenlampe	18,8	12. 5
	2,3	46,4	Pt m. Fe	17,4	12. 5
	1,4	46,6		17,2	13. 5
	0,8	42,8		18,0	14. 5
	2,4	59,4		17,4	15. 5
	2,6	48,8		19,3	15. 5
8	2,4	90,0		21,1	18. 5
1	3,0	94,0		21,5	18. 5
	2,6	93,0		21,8	18. 5
	2,7	155		21,5	18. 5
	3,1	87		21,5	18. 5
	2,9	68		20,6	19. 5
Mittel	29° 2,49 ± 0,084			Mittel 19,3° C.	

Resultate.

Die folgende Tabelle enthält die Endresultate meiner Bestimmungen. In der ersten Spalte stehen die Wellenlängen in μ, in der zweiten die Mittelwerthe der beobachteten Minimalablenkungen, in der dritten die wahrscheinlichen Fehler dieser Minimalablenkungen, in der vierten die Brechungsindices, welche aus den Minimalablenkungen und dem brechenden Winkel $q = 59^0\,59'\,59''$ des Fluoritprismas berechnet werden. In der fünften Spalte findet man die wahrscheinlichen Fehler dieser Brechungsindices in Einheiten der fünften Decimalen, in der sechsten Spalte stehen die Spectralbezirke in μ, welche an der betreffenden Spectralstelle den wahrscheinlichen Fehlern der Brechungsexponenten entsprechen, in der siebenten Spalte findet sich die mittlere Temperatur in der Nähe des Prismas, in der achten ist die Zahl Messungsreihen angegeben, aus denen das Resultat gefolgert ist.

Digitized by Google

Wellenl. μ	Minimalabl. δ	w. F. von δ	Brechungsexponent n	w. F. von n Einh. d. 5. Dec.	w. F. von μ entspr. dem w. F. von n	Temp.	Anz. Messungen
0,8840	31° 16′ 26,4″	± 10,8″	1,42996	3,8	0,0041	19,6	5
1,1786	31 6 43,8	9,6	1,42799	3,4	0,0059	19,4	10
1,3751	31 1 52,2	12	1,42699	4,2	0,0083	19,4	2
1,4733	30 59 35,4	9	1,42653	3,1	0,0074	18,0	3
1,5715	30 57 22,2	8,4	1,42607	2,9	0,0070	20,1	4
1,6206	30 56 37,2	3,6	1,42592	1,3	0,0026	17,8	4
1,7680	30 52 56,4	2,4	1,42517	0,8	0,0016	18,1	6
1,9153	30 49 4,2	5,1	1,42438	1,8	0,0034	17,5	3
1,9644	30 47 46,2	6	1,42412	2,1	0,0040	17,9	3
2,0626	30 45 23,4	11,4	1,42363	4,0	0,0075	18,4	4
2,1608	30 43 9,6	7,8	1,42317	1,8	0,0051	17,6	9
2,2100	30 42 9,6	1,98	1,42297	0,7	0,0011	18,0	4
2,3573	30 37 49,8	7,8	1,42208	2,7	0,0046	19,0	13
2,5537	30 32 9,6	5,8	1,42092	2,0	0,0035	18,5	5
2,6519	30 28 25,2	4,26	1,42015	1,5	0,0022	19,0	6
2,7502	30 26 9,6	8,4	1,41969	2,9	0,0044	18,0	5
2,9466	30 19 0	5,34	1,41823	1,9	0,0027	18,5	10
3,1430	30 13 14,4	12	1,41704	4,2	0,0057	18,8	1
3,2413	30 8 33	9	1,41608	3,2	0,0040	17,7	7
3,5359	29 57 21,6	3,36	1,41378	1,2	0,0013	17,1	9
3,8306	29 44 55,8	4,08	1,41122	1,4	0,0016	17,1	12
4,1252	29 31 47,4	7,2	1,40850	2,5	0,0027	17,3	18
4,4199	29 17 40,8	4,26	1,40559	1,5	0,0017	17,9	10
4,7146	29 2 29,4	5,04	1,40244	1,8	0,0016	19,4	21
5,0092	28 46 2,4	12	1,39902	4,2	0,0035	19,8	1
5,3039	28 28 15	12,6	1,39532	4,4	0,0034	19,2	7
5,5985	28 9 41,4	6	1,39145	2,1	0,0015	20,0	2
5,8932	27 49 27	12,6	1,38721	4,4	0,0030	18,8	7
6,4825	27 7 26,4	7,8	1,37837	2,7	0,0017	17,9	7
7,0718	26 18 40,8	8,7	1,36806	3,1	0,0016	17,5	7
7,6612	25 25 25,8	13,6	1,35672	4,8	0,0024	17,5	11
8,2505	24 28 14,4	16,8	1,34444	5,9	0,0028	17,5	14
8,8398	23 25 7,2	14,4	1,33079	5,0	0,0022	18,1	9
9,4291	22 17 54	39,6	1,31612	13,9	0,0058	18,3	8

Wie man an der Tabelle sieht, erstreckten sich meine Bemühungen hauptsächlich auf die langen Wellen. Bis 2 μ ist die Dispersion des Fluorits durch die Messungen von Rubens und besonders von Carvallo so genügend festgelegt, dass ich mich mit diesen Wellenlängen nicht zu lange aufhalten zu sollen glaubte, zumal dieser Bereich erforderlichenfalls jederzeit mit der Genauigkeit Carvallos ohne jede Mühe untersucht werden kann. Bei 2 μ beginnt das eigentliche Feld meiner Untersuchungen. Zwischen den Wellenlängen, die durch gehäufte Beobachtungen festgelegt sind, finden sich einige ein-

gestreut, die mit einer oder zwei Beobachtungsreihen nur als Controlmessungen dienten. Es sind das die Wellenlängen

$$\frac{16}{3}\,\lambda_D = 3{,}1430\,\mu\,, \quad \frac{17}{2}\,\lambda_D = 5{,}0092\,\mu$$

und

$$\frac{19}{2}\,\lambda_D = 5{,}5985\,\mu\,.$$

Ihr wahrscheinlicher Fehler ist entsprechend grösser angegeben. Von ihnen dürfte die Wellenlänge 3,1430 μ am fehlerhaftesten sein. Darum ist diese Bestimmung eingeklammert.

Discussion der Resultate.

Die Discussion dieser Messungen hat nach zwei Richtungen hin zu erfolgen: 1. Bez. ihrer Brauchbarkeit für spectrale Messungen, 2. bez. ihrer theoretischen Verwerthbarkeit betr. eines Dispersionsgesetzes.

Was den ersten Punkt betrifft, so ist für ihn die sechste Spalte der Tabelle eingeführt, in der man den wahrscheinlichen Fehler findet, der meinen Wellenlängenangaben anhaftet, wenn man die Brechungindices oder Minimalablenkungen als gegeben betrachtet. Diese Angabe hat die folgende Bedeutung: Wenn man nun die Wellenlänge z. B. einer Linie bei der angegebenen Spectralstelle mit meiner Anordnung messen will, so kann man dies mit derselben Genauigkeit, mit der meine Streifen bei der vorliegenden Untersuchung gemessen sind, vorausgesetzt, dass die Spectrallinie ebenso intensiv ist und von einer ebenso constanten Wärmequelle herrührt, wie die Streifen meiner Untersuchung. Unter dieser Voraussetzung ist also das Doppelte der in der sechsten Spalte angeführten Beträge der Fehler, mit dem eine solche Wellenlängenmessung behaftet sein wird. Wie man sieht, übersteigen diese Fehler bei kurzen Wellen sogar den Betrag von 100 Å.-E., erreichen bei langen Wellen aber nur $^1/_3$ bis $^1/_2$ dieses Betrages. Die langen Wellen lassen sich mit dem Fluoritprisma also genauer messen als die kürzeren: Eine werthvolle Eigenschaft des Spectrums des Fluoritprismas für Spectralmessungen im Ultraroth. Bekanntlich wird die Dispersion des Flussspathes auch im Ultraviolett wieder sehr gross, sodass dies Material auch für die Darstellung des Spectrums der kürzesten Wellenlängen das geeignetste ist.

Was den zweiten Punkt betrifft, die Verwerthbarkeit der Messungen für eine der Dispersionsformeln, so kommt da wohl hauptsächlich diejenige von Briot[1]) in Betracht. Es hat sich bisher keine der vielen Dispersionsformeln im Ultraroth bewährt. Das Fluorit allein schien nach den Messungen von Carvallo und Rubens diejenige von Briot gut zu bestätigen. Meine Messungen zeigen, dass der Anschluss an Briot's Formel für längere Wellen nicht mehr vorhanden ist, wenn er für das sichtbare Gebiet und erste ultrarothe Gebiet hergestellt wird. Auch Rubens müsste dies gemerkt haben, wenn seine Messungen so genau wären, wie er meint. Die längste von ihm gemessene Wellenlänge 6,48 μ entspricht nämlich einem Brechungsexponenten, der 14 Einheiten der vierten Decimale von Briot-Carvallo abweicht, entsprechend einer Wellenlängendifferenz von 0,086 μ. Rubens findet hier völlige Uebereinstimmung mit Briots Formel und gibt an, dass die Bestimmung der Wellenlänge als auf $^1/_2$ Proc. genau anzusehen sei. Die Abweichung beträgt hier aber sicher mehr als 1 Proc.

In der folgenden Tabelle führe ich die Brechungsindices mit ihren wahrscheinlichen Fehlern noch einmal auf und setze dabei die auf eine Einheit der 5. Decimalen genau nach Briot's Formel mit Carvallo's Constanten berechneten Brechungsindices.

Die Formel lautet:

$$\frac{1}{n^2} = a + b\,l^{-2} + c\,l^2 + d\,l^{-4}; \quad l = \frac{\lambda}{n};$$

λ ist die Wellenlänge in μ, n der Brechungsexponent. Die Constanten sind von Carvallo aus dem sichtbaren und ersten ultrarothen Spectrum bestimmt zu:

$$a = +\,0{,}490335 \quad \mathrm{b} = -\,0{,}000713835$$
$$c = +\,0{,}001584 \quad d = -\,0{,}000001042.$$

In der Zusammenstellung führe ich die Beobachtungen von Carvallo mit an, sowie einige der Bestimmungen von Sarasin über die Dispersion des Fluorits im Ultraviolett, ferner die Differenzen der beobachteten und berechneten Brechungsexponenten.

1) Die Formeln von Ketteler und v. Helmholtz ergeben für Fluorit nahe denselben Verlauf, wie die Briot'sche; was im Folgenden von der letzteren gesagt wiro, gilt also auch angenähert von den ersteren.

μ	n beob.	w. F. von n	n ber.	Δn Einheit d. 5. Decimale	Beobachter
		0,000			
0,1856	1,50940		1,50999	− 59	Sarasin
0,19881	1,49629		1,49641	− 12	„
0,20610	1,49041		1,49040	+ 1	„
0,21441	1,48462		1,48453	+ 9	„
0,23125	1,47517		1,47506	+ 11	„
0,27467	1,45958		1.45958	0	„
0,34655	1,44697		1,44690	+ 7	„
0,39681	1,44214		1,44211	+ 3	„
0,41012	1,44121		1,44099	+ 22	„
0,48607	1,43713	02	1,43711	+ 2	Paschen
0,58930	1,43393	02	1,43394	− 1	„
0,637	1,43292		1,43295	− 3	Carvallo
0,68671	1,43200		1,43212	− 12	Sarasin
0,700	1,43192		1,43192	0	Carvallo
0,76040	1,43101		1,43100	+ 1	Sarazin
0,777	1,43096		1,43095	+ 1	Carvallo
0,878	1,42996		1,42999	− 3	„
0,8840	1,42996	04	1,42994	+ 2	Paschen
1,009	1,42904		1,42903	+ 1	Carvallo
1,1786	1,42799	03	1,42804	− 5	Paschen
1,187	1,42804		1,42800	+ 4	Carvallo
1,3751	1,42699	04	1,42706	− 7	Paschen
1,444	1,42676		1,42674	+ 2	Carvallo
1,4733	1,42653	03	1,42660	− 7	Paschen
1,5715	1,42607	03	1,42614	− 7	„
1,6206	1,42592	01	1,42592	0	„
1,7680	1,42517	01	1,42522	− 5	„
1,849	1,42460		1,42488	− 28	Carvallo
1,9153	1,42438	02	1,42450	− 12	Paschen
1,9644	1,42412	02	1,42426	− 14	„
2,0626	1,42363	04	1,42376	− 13	„
2,1608	1,42317	02	1,42324	− 7	„
2,2100	1,42297	01	1,42298	− 1	„
2,3573	1,42208	03	1,42216	− 8	„
2,5537	1,42092	02	1,42101	− 9	„
2,6519	1,42015	02	1,42040	− 25	„
2,7502	1,41969	03	1,41978	− 9	„
2,9466	1,41823	02	1,41847	− 24	„
3,1430	1,41704	04	1,41708	− 4	„
3,2413	1,41608	03	1,41635	− 27	„
3,5359	1,41378	01	1,41404	− 26	„
3,8306	1,41122	01	1,41153	− 31	„
4,1252	1,40850	03	1.40883	− 33	„
4,4199	1,40559	02	1,40592	− 33	„
4,7147	1,40244	02	1,40280	− 36	„
5,0092	1,39902	04	1,39949	− 47	„
5,3039	1,39532	04	1,39597	− 65	„
5,5985	1,39145	02	1,39224	− 79	„
5,8932	1,38721	04	1,38830	− 109	„
6,4825	1,37837	03	1,37978	− 141	„

Digitized by Google

μ	n beob.	w. F. von n	n ber.	Δn Einheit d. 5. Decimale	Beobachter
		0,000			
7,0718	1,36806	03	1,37038	− 232	Paschen
7,6612	1,35672	05	1,36011	− 339	„
8,2505	1,34444	06	1,34893	− 449	„
8,8398	1,33079	05	1,33680	− 601.	„
9,4291	1,31612	14	1,32372	− 760	„

Auf Fig. 3 findet sich die Curve n als Function der Wellenlänge, 1) nach Briots Formel als ausgezogene Linie ———, 2. Beobachtungspunkte von Carvallo . . . . . 3. solche, welche Rubens in seiner letzten Arbeit angiebt × × × ×, mit Ausnahme des von Rubens als zweifelhaft erklärten Punktes $\mu = 3{,}22\ n = 1{,}4174$. 4. Die Beobachtungspunkte meiner Messungen ⊙ ⊙ ⊙ ⊙ ⊙.

Auf Grund dieser Zusammenstellung behaupte ich, dass diese Formel mit den angegebenen Constanten wahrscheinlich schon bei 1,8 μ, sicher aber von 3 μ an nicht mehr in der Lage ist, den Beobachtungen gerecht zu werden. Die Abweichungen nehmen mit wachsender Wellenlänge erst langsam, dann schneller zu und erreichen bei 9,429 μ einen Betrag, der 35′ in der Minimalablenkung entspricht. Aus den mit angeführten Messungen von Sarasin geht hervor, dass auch im Ultraviolett die Uebereinstimmung nicht besonders ist. Abweichungen gleicher Grössenordnung hat Ketteler hier früher auch von seiner Formel, die grosse Aehnlichkeit mit Briot's Formel hat, gefunden.

Meine Bemühungen, durch andere Constanten den Anschluss an die Briot'sche Formel zu erreichen, sind gescheitert. Es ist nach meinen diesbezüglichen Rechenversuchen nicht möglich, Constanten für die Briot'sche Formel zu finden, welche vom äussersten Ultraviolett bis zum äussersten Ultraroth genügenden Anschluss an die Beobachtungen erzwingen. Hr. Prof. Runge war so freundlich, diese Sache weiter zu bearbeiten. Runge beweist die Unmöglichkeit des Anschlusses an die Formel kurz in folgender Weise:

Die Formel lautet:

$$\frac{1}{n^2} = a + b\,l^{-2} + c\,l^2 + d\,l^{-4}.$$

Man bestimmt die vier Constanten aus vier geeignet ausgewählten sicheren Beobachtungen: Es wurden gewählt die Punkte:

λ	n
0,19881	1,49629
0,5893	1,43393
2,6519	1,42015
8,8398	1,33079

daraus ergeben sich die Constanten:

$$a = + 0{,}490133 \qquad b = - 0{,}00067877$$
$$c = + 0{,}0016894 \qquad d = - 0{,}000001578$$

Man berechnete nun für alle beobachteten Punkte Werthe von $1/n^2$ erstens nach den beobachteten n, zweitens nach der Formel mit diesen Constanten und bildete die Differenzen dieser so doppelt berechneten Werthe $1/n^2$. Diese Differenzen betrachtet man in ihrer functionellen Abhängigkeit von l^{-2}.

Auf Fig. 4 sind die so berechneten Differenzen $\Delta\, 1/n^2$ als Function von der Wellenlänge μ aufgetragen und zwar in Einheiten der fünften Decimale. Eine Einheit der fünften Decimalen im Werthe von $1/n^2$ entspricht ungefähr 1,4 Einheiten der fünften Decimalen des entsprechenden Werthes von n. $\Delta\, 1/n^2$ als Function von l oder l^{-2} aufgetragen würde eine ähnliche Curve ergeben, die sich aber zur Wiedergabe hier weniger eignen würde.

Es zeigt sich, dass die Curve der $\Delta\, 1/n^2$ als Function von l^{-2} zwei Minima und ein Maximum besitzt. Folgende Ueberlegung zeigt, dass dies unmöglich ist, wenn Briot's Formel gilt:

Offenbar muss die Differenz der $1/n^2$ wiederum eine ebenso gebaute Function von l sein, wie $1/n^2$ selber; nennen wir ihre Constanten α, β, γ, δ, so schreibt sich diese Function

$$f_{(l)} = \Delta\, 1/n^2 = \alpha + \beta\, l^{-2} + \gamma\, l^2 + \delta\, l^{-4}.$$

Wir differenziren nach l:

$$f'_{(l)} = - 2\beta\, l^{-3} + 2\gamma\, l - 4\delta\, l^{-5}.$$

Als Gleichung der Maxima und Minima folgt:

$$f'_{(l)} = 0 = l\{ - 2\beta\, l^{-4} + 2\gamma - 4\delta\, l^{-6}\}.$$

Setzen wir $l^{-2} = u$, so haben wir, da l endlich bleibt.

$$0 = - 2\beta\, u^2 + 2\gamma - 4\delta\, u^3.$$

Digitized by Google

Da das Glied der ersten Potenz von u fehlt, so haben wir für die drei Wurzeln der Gleichung $u_1\, u_{2\,3}$ die Beziehung:

$$u_1 + u_2 + u_3 = 0,$$

d. h. es können höchstens zwei positive Wurzeln berechnet werden, welche die Gleichung $f_{(l)} = 0$ befriedigen. Da die Function $\Delta 1/n^2$ aber für drei positive Werthe von l^{-2} Maxima oder Minima hat, ist es nicht möglich, den Anschluss an Briot's Formel zu erreichen.

Das eine Minimum der Curve $\Delta 1/n^2$ ist bestimmt durch die vier letzten Punkte im äussersten Ultraviolett. Man könnte diese Punkte für fehlerhaft halten, sodass hier kein Minimum aufträte, wenn sie richtig wären. Aber es lässt sich zeigen, dass selbst, wenn man dies annehmen will, die Form der Briot'schen Formel doch nicht eine derartige ist, um den Beobachtungen gerecht zu werden. Trägt man nämlich die Abweichungen $\Delta 1/n^2$ als Function von l auf, so ist der Verlauf der Curve von etwa $2\,\mu$ an fast allein bestimmt durch die Constanten α und γ der Briot'schen Formel, sowie nach dieser Formel der Verlauf der Werthe $1/n^2$ oder n von $2\,\mu$ an fast allein[1]) durch die Constanten a und c bestimmt wird. Schreiben wir also für diesen Verlauf von $2\,\mu$ an:

$$\Delta 1/n^2 = \alpha + \gamma\, l^2.$$

Dies ist eine Parabel, die ihren Scheitel an der Stelle $l = 0$ hat (wie die Differentiation nach l sofort ergiebt). Die Curve $\Delta 1/n^2$, als Function von l aufgetragen, hat aber ihren tiefsten Punkt etwa bei $l = 4{,}7$, während die l von $2\,\mu$ bis $9{,}4\,\mu$ variiren von $l = 1{,}4$ bis $l = 7{,}2$, d. h. diese Function ist nicht geeignet, die beobachteten Abweichungen darzustellen. Man müsste noch ein Glied mit l dazu nehmen. Also, selbst wenn man die wohl an sich gar nicht berechtigte Annahme macht, dass die vier Punkte im äussersten Ultraviolett falsch sind, kann man die Beobachtungen doch nicht durch eine Gleichung von der Form der Briot'schen darstellen.

---

1) Die Grössenordnung der zwei anderen Constanten kann nämlich nicht erheblich angenommen werden, ohne dass die Formel gänzlich von den Beobachtungen abbiegt.

Lässt sich so die Ungültigkeit der Briot'schen Formel rechnerisch nachweisen, so habe ich andererseits eine Thatsache gefunden, die mehr ergiebt, als diese Rechnungen: eine Thatsache rein physikalischer Natur, die erstens einen wahrscheinlichen Grund für die Abweichungen der Beobachtungen von der Briot'schen Formel zeigt, und die zweitens damit zugleich das Ansehen der Briot'schen Formel aufrecht zu erhalten geeignet scheint.

Ich habe auch die Absorption des Fluorits untersucht und finde, dass eben dort, wo im Ultraroth die starke Abweichung von der Formel Briot-Carvallo beginnt, auch die Absorption beginnt, merkbar zu werden, und dass weiter zugleich mit dem Wachsen dieser Abweichungen auch die Absorption grösser und grösser wird. In der folgenden Tabelle stelle ich die Abweichungen von der Formel Briot-Carvallo mit der von mir beobachteten Absorption zusammen. Die Absorption allein zu bestimmen war mir in Ermangelung einer zweiten Flussspathplatte von anderer Dicke, aber sonst gleicher Beschaffenheit nicht möglich. Was ich angebe, ist der Lichtverlust in Procenten, den die Strahlung durch Einschieben einer 4,056 mm dicken klaren und gut polirten Flussspathplatte erfuhr. Julius[1]) hat zwei verschieden dicke Flussspathplatten in ähnlicher Weise untersucht. Aus einer Vergleichung meines Absorptionsspectrums mit denen von Julius konnte ich ersehen, dass der von mir gefundene Gesammtlichtverlust sich zusammensetzt aus einem für alle Wellenlängen nahe gleichen Betrag von 5 Proc., der den Reflexionen entspricht, und einem weiteren Lichtverlust, der auf Rechnung der Absorption zu setzen ist. Wir haben danach bei kurzen Wellen fast nur einen Reflexionslichtverlust; erst bei den langen Wellen kommt die Absorption dazu.

Ich gebe die Abweichungen der Beobachtungen von der Formel in Minuten der Minimalablenkungen δ an (sie sind proportional den Δn), da dies bequemer zum Vergleich ist.

1) W. H. Julius, Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. p. 231. 1893.

Differenz zwischen beobachteter und berechneter Minimalablenkung. $\Delta\delta$ und Absorption des Fluorits.

Wellenl. μ	2,7502	4,4199	5,3039	5,5985	5,8932	6,4825	7,0718	7,6612
δ berechn.	30° 26,59′	29° 19,25′	28° 31,40′	28° 13,55′	27° 54,68′	27° 14,12′	26° 29,65′	25° 41,32′
δ beob.	26,16	17,68	28,25	9,69	49,45	7,44	18,68	25,43
$\Delta\delta$	0,43	1,6	3,2	3,86	5,23	6,68	10,97	15,89
Lichtverl. in c. 4,056 mm Fluoritpl.	% 6,6	5,3	5,1	5,4	5,9	5,5	5,8	8,1

Wellenlänge μ	8,2505	8,8398	9,4291
δ berechnet	24° 49,08′	23° 52,85′	22° 52,68′
δ beobachtet	24° 28,24	25,12	17,90
$\Delta\delta$	20,84	27,73	34,78
Lichtverlust %	14,0	24,0	37,0

Fig. 5 Curve 1 und 2 veranschaulicht dieses Verhalten von $\Delta\delta$ und von dem Lichtverlust als Function der Wellenlänge.

Man sieht an der kleinen Zusammenstellung zwar keine genaue Proportionalität zwischen der Absorption und den Abweichungen von der Formel Briot-Carvallo, sondern nur ein Parallelgehen dieser zwei Eigenschaften. Allein, erstens ist es in einigen Dispersionstheorien zu verstehen, dass die Absorption schon aus grösserer Ferne die Dispersion beeinflusst, sodass die Dispersionscurve schon vor der eigentlichen Absorptionsstelle von ihrer früheren Bahn allmählich abbiegen kann. Zweitens muss man bedenken, dass die Formel Briot-Carvallo aus Wellenlängen zwischen 0,4 und 1,4 μ berechnet ist und doch die Wahrheit auch hier wahrscheinlich nur angenähert darstellt.

Jedenfalls scheint mir der Schluss berechtigt, dass diese Abweichungen zwischen der Formel und den Beobachtungen sehr enge mit der Absorption verknüpft sind, indem eine Erscheinung als Ursache der anderen anzusehen ist, oder beide Erscheinungen die gleiche Ursache haben oder dergl., und dass ferner die Briot'sche Formel auch hier noch angenähert gelten würde, wenn hier *cet. par.* die Absorption noch nicht vorhanden wäre.

Schliesslich spreche ich Hrn. Prof. H. Kayser, unter dem es mir vergönnt war, die letzten Jahre zu arbeiten, für sein Wohlwollen meinen Arbeiten gegenüber und seine grosse Liberalität, ohne welche mir bei den geringen Mitteln des Institutes diese Arbeiten unmöglich gewesen wären, meinen wärmsten Dank aus.

Hannover, Juni 1894.

6. *Die genauen Wellenlängen der Banden des ultrarothen Kohlensäure- und Wasserspectrums; von F. Paschen.*

Wenn ich im Folgenden die Wellenlängen der ultrarothen Spectra der Kohlensäure und des gasförmigen und flüssigen Wassers einer nochmaligen Correction unterziehe, so geschieht dies, weil es mir nunmehr auf Grund meiner Wellenlängenaichung des benutzten Fluoritspectrums möglich ist, *die Fehlergrenzen anzugeben*, innerhalb deren diese endgültigen Wellenlängen als richtig anzusehen sind. Hierdurch, glaube ich, erhalten diese Wellenlängenangaben in mehrfacher Beziehung einen grösseren Werth. Um nur einen Fall ihrer Anwendbarkeit anzuführen, so dürften einige von diesen Wellenlängen sehr geeignet sein, um Spectralmessungen im ultrarothen Spectrum auf Wellenlängen zurückzuführen: in ähnlicher Weise, wie man die sichtbaren Spectren durch die Linien der Sonne, der Metalle oder des Wasserstoffes aicht. Ich würde in dieser Beziehung die Maxima der Bunsenflamme oder die Minima empfehlen, die als Banden der Wasserdampf und Kohlensäure enthaltenden Zimmerluft in der Energiecurve jedes festen glühenden Körpers auftreten. Benutzt man dabei dann noch das Spectrum eines Flussspathprismas, so wäre auf diese Weise ein äusserst genauer Anschluss an meine Dispersionsmessung zu erreichen.

Die im Folgenden angegebenen Zahlen sind die Resultate meiner drei Aufsätze „Ueber die Emission der Gase“. Die Anordnung der Tabellen ist dieselbe, wie in meiner dritten Arbeit, auf die ich mit l. c.[1]) verweise. Ich gebe hier nur die Wellenlängen an und setze, wo Vergleichsbestimmungen von Langley (L), Ångström (Å) und Julius (J) vorliegen, diese daneben. Auch die von mir mit dem Gitter gefundenen Wellenlängen finden sich an den betreffenden Stellen mit der Bezeichnung G angeführt.

Die aufgeführten Wellenlängen sind mit Hülfe einer graphischen Darstellung der Abweichungen von der Formel Briot-Carvallo und dieser Formel berechnet. Sie sind befreit von den Fehlern, welche die Nichtcoincidenz der bolo-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 52. p. 209. 1894.

metrischen und ocularen Einstellung mit sich brachte. Ihre Fehler sind im allgemeinen nur bestimmt durch die Fehler der spectralen Durchmessung der betreffenden Spectren, da die Fehler der Festlegung der Wellenlängenscala kleiner sein dürften, als diese Fehler. Im allgemeinen dürfte die Grösse der Fehler höchstens 0,02 μ sein. Die scharfen Hauptmaxima aber, bei denen ich früher noch zehntel Minuten der Minimalablenkung angab, haben einen Fehler, der 0,01 μ nicht erheblich übersteigen kann. Diese Werthe sind im Folgenden unterstrichen. Von den unscharfen Banden, besonders von den langwelligen des flüssigen Wassers, lassen sich die Wellenlängen der Maxima nur bis auf ca. 0,05 μ verbürgen.

Das Kohlensäurespectrum (vgl. l. c. p. 226).

		Maximum	
Kleinere Erhebung von 2,358 μ bis 3,016 μ	17° trocken	2,715	2,70 A.
	ungetrocknet	2,686	
Haupterhebung von 4,009 μ bis 4,799 μ	Bunsenflamme	4,403 μ	4,32 J.
	über 1000°	4,388	
	600°	4,344	
	17°	4,270	4,6 L. 4,36 Å.

Das Wassergasspectrum (vgl. l. c. p. 226).

		Maximum	
Kleinere Erhebung von 1,141 μ bis 1,733 μ	Knallgasflamme	1,419 μ	
	Bunsenflamme	1,462	1,42 G.
	über 1000°	1,462	(1,4 L.)
Kleinere Erhebung von 1,733 μ bis 2,245 μ	Knallgasflamme	1,885	1,86 u. 1,97 G.
	Bunsenflamme	1,905	
	über 1000°	1,925	(1,83 L.)
Grössere Erhebung von 2,242 μ bis 2,272 μ	Knallgasflamme	2,813	2,84 G. 2,67 J.
	Bunsenflamme	2,831	
	über 1000°	2,812	
	500°	2,717	
	100°	2,661	2,64 L.

Maximum II (vgl. l. c. p. 214).

Starke Erhebung von 4,800 μ – 6,250 μ enthält folgende Einzelmaxima.

Bunsenbrenner		Emission ca. 600°		Absorption 100°	
μ	Intensität mm	μ	Intensität mm	μ	Intensität Proc.
6,209	schwache	6,198	schwache	6,074 [1]	schwach
6,018	Knicke	6,029	Knicke		
5,747		5,747			
5,377	190,3	5,607	300,5	5,900	69,7
		5,180	schwach	5,249	schwach

1) Schwächeres Maximum als Knick der Energiecurve.

Digitized by Google

Maximum I (vgl. l. c. p. 214).
Starke Erhebung von 6,25 μ – 8,54 μ enthält folgende Einzelmaxima.

Bunsenbrenner		Emission ca. 600°		Absorption 100°	
μ	Intensität mm	μ	Intensität mm	μ	Intensität Proc.
8,127	13,7	8,127	16,7	8,256	8,0
		(8,006	22,3[1])		
7,867	26,0	7,867	49	7,867	12,5
7,734	29,4	7,740	59	7,754	14,0
7,577	33,8	7,574	95,5	7,594	18,1
7,427	37,0	7,440	101,5	7,450	22,6
7,338	63,0 [2])	7,342	112,0 [2])	7,268	32,4
7,238	40,0	7,238	137	7,148	42,4
7,043	46,8	7,027	164,2	6,997	46,7
6,795	65,3	6,814	189,2	6,814	59,7
6,620	78,2	6,563	246,1	6,527	82,3
(6,494	8	6,495 [1]))			

(Vgl. l. c. p. 215.)

Temperatur	Lage der höchsten Stellen im	
	Maximum I μ	Maximum II μ
Knallgasflamme	—	5,322
Bunsenflamme 1470°	6,620	5,377
1000°	6,597	5,416
ca. 600°	6,563	5,607
100°	6,527	5,900
17° Gas	6,512	5,948 [1])
17° flüssig	—	6,061

Absorptionsbanden des flüssigen Wassers.
(Vgl. l. c. p. 218.)

Schichtdicke in mm	von bis 5,624 6,335 Max.	von bis 4,405 5,146 Max.	von bis 2,358 3,769 Max.	von bis 1,768 2,360 Max.	von bis 1,436 1,768 Max.
0,01—0,02	6,061	4,741 [2])	2,916	—	—
0,03	6,061	4,729	2,975	—	—
0,04 J.	7,2?	4,99	3,00	1,9 [2])	1,42 [2])
0,08	6,061	4,684	3,024	—	—
0,17 J.	—	—	3 – über 20	1,9 [2])	1,42 [1])
1,7	—	—	—	2,055	1,513

Hannover, Juni 1894.

1) Sehr schwaches Maximum als eben bemerkbarer Knick der Energiecurve.

2) Schwächeres Maximum als Knick der Energiecurve.

3) Es sind indessen deutlich in *allen Energiecurven* zwei getrennte Absorptionsminima des Wasserdampfes der Zimmerluft zu sehen, eins bei 6,029, ein zweites bei 5,891. 5,948 entspricht der Mitte der ganzen Bande.

Digitized by Google

7. *Ueber die Dispersion des Steinsalzes im Ultraroth; von F. Paschen.*

(Hierzu Taf. III Fig. 6.)

Nachdem ich die Wellenlängenvertheilung in dem ultrarothen Spectrum meines Fluoritprismas bestimmt, und daraufhin meine früheren Spectralmessungen in genauer Weise auf Wellenlängen bezogen hatte, bemerkte ich, dass die Messungen von W. H. Julius, welche sich zum Theil auf dieselben Spectren bezogen haben, wie meine früheren Messungen, Wellenlängenangaben enthalten, welche bis ca. 5 μ nicht schlecht mit meinen Wellenlängenangaben übereinstimmen[1]), jenseits 5 μ aber ganz erheblich abweichen. Julius hat seine Messungen an dem Spectrum eines Steinsalzprismas gemacht und die Wellenlängenangaben auf die von Langley bestimmte Dispersionscurve gestützt. Nun ist diese Dispersionscurve des Steinsalzes von Langley gerade nur bis 5,3 μ beobachtet. Darüber hinaus hat Julius zur Ermittelung der Wellenlängen diese Curve im Sinne ihres letzten Verlaufes geradlinig extrapolirt.

Daraus ergiebt sich also, dass unsere Messungen übereinstimmen, soweit Julius eine sicher beobachtete Dispersionscurve zu Grunde legt, dass sie abweichen, wo Julius extrapolirt. Es liegt der Gedanke nahe, dass diese Extrapolation, die auch Langley und Ångström in ähnlicher Weise zur Ermittelung von Wellenlängen vorgenommen haben, der Wirklichkeit nicht entspricht. Sind die Spectralmessungen von Julius richtig, und daran ist wohl weniger zu zweifeln, als an der Richtigkeit der erwähnten Extrapolation, so ist es mit der nunmehr bis 9,4 μ bekannten Dispersion des Fluorits möglich, durch eine Vergleichung der betreffenden Spectren, welche Julius mit dem Steinsalz- und ich mit dem Fluoritprisma festgelegt haben, die Dispersion des Steisalzes bis 9,4 μ zu bestimmen.

1) Dies ersieht man aus der vorstehenden Mittheilung.

Nun haben die wenigen beiderseits vorhandenen Spectren zwar nur wenige characteristische Spectralstellen. Diese sind ausserdem theilweise nicht sehr scharf, sodass eine sehr genaue Bestimmung auf diesem Wege zur Zeit noch nicht möglich ist. Aber eine erste Annäherung wird erhalten, und sie ergiebt ein Resultat, welches von denjenigen wohl kaum erwartet ist, welche das Steinsalzprisma zur Darstellung der ultrarothen Spectren benutzten.

Ich verfahre in der folgenden Weise:

1. Bande des flüssigen Wassers bei 0,04 mm Schichtdicke. Erstreckt sich nach meinen Messungen von 4,41—5,15 μ und hat ihr Maximum bei 4,729 μ. Nach den Zeichnungen und Angaben von Julius[1]) erstreckt sich dieselbe Bande von der Minimalablenkung seines Steinsalzprisma 39° 0′ bis zu derjenigen 38° 35′ und hat ihr Maximum bei 38° 47′. Der brechende Winkel betrug dabei 59° 52′ 22″. Hieraus berechnen sich zwei von den Grenzen der Bande herrührende unsichere und ein vom Maximum herrührender sicherer Punkt der Dispersionscurve des Steinsalzes nämlich:

$\mu =$	4,41	4,729	5,15
$n =$	1,5223?	1,5198	1,5176?

2. Bande des flüssigen Wassers[1])

	von	bis	Maximum
μ nach P.	5,624[1])	6,335	6,061
Minimalabl. J.	38° 35′	38° 10′	38° 20′
$n =$	1,5176?	1,5128?	1,5147

Absorptionsspectrum des CCl_4[3]). Brechbarere Bande

	von	bis	Maximum
μ P.	6,717	6,128	6,456
Minimalabl. J.	38° 5	38° 28′	38° 16′
n	1,5118?	1,5162?	1,5139

1) W. H. Julius, Verh. d. Ver z. Bef. d. Gewerbefl. p. 232. 1893.

2) Nach Julius stossen diese und die vorhergehende Bande zusammen bei 38° 35′, in meinem Spectrum sind sie viel schärfer, da die Grenzen 0,47 μ auseinanderliegen. Erst bei 0,08 mm Schichtdicke stossen sie zusammen bei 5,3 μ dies würde also $n = 1{,}5176$ besser entsprechen. Ich werde infolgedessen die Grenzen dieser Banden nicht benutzen.

3) Dieses Spectrum habe ich zum vorliegenden Zwecke in ähnlicher Weise, wie Julius durch Ermittelung des Lichtverlustes, den die ursprüngliche Strahlung durch Einschieben des Absorptionstroges erlitt,

Digitized by Google

Weniger brechbarere Bande

	von	bis	Maximum
μ P.	8,443	7,690	8,188
Minimalabl. J.	37° 25′	37° 48′	37° 35′
n =	1,5041?	1,5086?	1,5061

Langwellige Maxima des Wassergases in der Knallgasflamme.

In der Julius'schen Zeichnung[1]) zeigen sich die zwei Haupterhebungen soeben angedeutet. Ich lese ihre Maxima bei folgenden Minimalablenkungen ab:

	Maximum I	Maximum II
μ P.	6,70	5,322
Maximalabl. J.	38° 5′	38° 35′
n	1,5116?	1,5174?

Der brechende Winkel betrug hierbei 59° 53′ 20″.

Die Absorption des Fluorites habe ich in meiner Dispersionsarbeit bestimmt und dort die Curve aufgetragen (Fig. 5 Curve 2), die starke Absorption

beginnt bei μ P. 7,94
Minimalabl. J. 37° 30′
n 1,5051?

Der Punkt ist natürlich unsicher. Der Gesammtlichtverlust erreicht nach Julius bei der Stelle 36° 50′ seines Spectrums

für die Plattendicke 1,49 mm den Betrag 24 Proc.
„ „ „ 2,88 „ „ „ 38 Proc.

Ich ziehe davon die 7 Proc. Lichtverlust ab, die im ganzen Spectrum von Julius vorhanden sind, und der Reflexion zuzuschreiben sein dürften, und erhalte

für d = 1,49 mm Absorpt. 17 Proc.
„ = 2,88 „ „ 31 Proc.

Für eine Fluoritplatte von 4,056 mm Dicke würde Julius an dieser Stelle daher nach den Absorptionsgesetzen[2]) erhalten 39,7 Proc. resp. 40,6 Proc. Das Mittel ist 40,2 Proc.

---

bestimmt. Die Schichtdicke betrug 0,08 mm. Die Flüssigkeit befand sich zwischen zwei Fluoritplatten. Die zwei brechbareren Banden erhielt ich gut, besonders die brechbarste. Die Gestalt wich nur unwesentlich von Julius' Curve ab. Von der Publication dieser Curven glaubte ich daher absehen zu dürfen.

1) W. H. Julius, Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Preisschrift 1890. Taf. II Fig. 1 Curve c.

2) Da die Absorption des Fluorits hier verhältnissmässig *langsam* steigt, dürften die Abweichungen von diesen Gesetzen infolge falschen Lichtes unerheblich sein.

In meinem Fluoritabsorptionsspectrum betrug der der Reflection zuzuschreibende überall vorhandene Lichtverlust 5 Proc. Der Gesammtlichtverlust von 45 Proc., ist nach meinen Bestimmungen bei 9,760 μ erreicht. Wir haben also

μ Paschen	Minimalablenkung J.	n
9,760	36° 50′	1,4973

Durch Vergleichung der quantitativen Absorption fand ich in analoger Weise die weiteren Punkte:

Lichtverl. in meinem Spectrum	μ Paschen	Minimalablenkung J.	n
20,3 %	8,669	37° 20′	1,5032
29,2	9,098	37° 10′	1,5012
37,6	9,455	37° 0′	1,4993

Folgende kleine Tabelle enthält die Resultate meiner Vergleichungen:

Dispersion des Steinsalzes.

	n			n	
μ	Langley Interpol.	Paschen-Julius.	μ	Langley Extrapol.	Paschen-Julius.
2,831	1,5244	1,5250	6,061	1,5173	1,5147
„	„	1,5249	6,128	1,5171	1,5162?
2,985	1,5241	1,5242	6,456	1,5165	1,5139
4,403	1,5208	1,5210	6,70	1,5160	1,5116?
„	„	1,5209	6,717	1,5159	1,5118?
4,729	1,5200	1,5198	7,690	1,5140	1,5086?
5,322	1,5188	1,5174?	7,94	1,5135	1,5051?
			8,188	1,5130	1,5061
			8,443	1,5125	1,5041?
			8,660	1,5120	1,5032
			9,098	1,5110	1,5012
			9,455	1,5102	1,4993
			9,76	1,5096	1,4974

Die 4 ersten Werthe stammen aus dem Vergleich der Maxima der Bunsenflamme und eines Absorptionsmaximums des flüssigen Wassers (vgl. vorst. Arb. p. 336).

Die mit ? versehenen Werthe sind ihrer Herleitung nach ungenauer.

Auf Fig. 6 Taf. III findet man 1. nach den Bestimmungen von Langley eingetragen die n als Function der μ ⊙⊙⊙; 2. nach denen von Rubens u. Snow[1]) ××× ; 3. nach den hier vorliegenden Bestimmungen von mir .....; 4. ist die von Julius extrapolirte und zu seinen Wellenlängenangaben benutzte Curve als gerader Strich eingezeichnet.

1) H. Rubens u. B. W. Snow, Wied. Ann. **46.** p. 529. 1892.

Nach meinen Bestimmungen nimmt die Dispersion des Steinsalzes jenseits 5 μ wieder zu und verläuft in dem Sinne, den der letzte Punkt der Langley'schen Bestimmungen bereits andeutet. Es findet sich also auch in der Dispersionscurve des Steinsalzes im Ultraroth die charakteristische Inflexionsstelle, wie bei der des Fluorites: ein Resultat, welches die Dispersionstheorien interessiren dürfte.

Die Bestimmungen von Rubens u. Snow ergeben, dass die Dispersion des Steinsalzes jenseits 5,3 μ sogar noch etwas kleiner wird.

Allein gegen diese Bestimmungen sind mehrere schwere Bedenken zu erheben, nämlich 1. dass die Absorptionsminima des Wasserdampfes der Zimmerluft ebenso störten, wie bei Fluorit, dessen Dispersion bei längeren Wellen dadurch gänzlich falsch bestimmt wurde; 2. geht das Interferenzminimum von Rubens u. Snow, auf dem diese langen Wellenlängen beruhen, sogar zu negativen Galvanometerausschlägen herab. Ich habe diesen Punkt in einer Anmerkung zu meiner Dispersionsarbeit besprochen.

Aus diesen Gründen glaube ich, dass die Angaben von Rubens und Snow über die langen Wellen auch für das Steinsalzspectrum irrig sind. Jedenfalls dürfte die Sicherheit, mit der meine Vergleichsbestimmungen ausgeführt sind, die Sicherheit ihrer Bestimmungen bei langen Wellen weit übertreffen.

Ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass sich Langley's langwelliges Sonnenspectrum [1]) nun als schönes Absorptionsspectrum einer sehr dicken Schicht Wasserdampf erweist. Die Energie beginnt dort nach den starken Absorptionen wieder bei 38° und erreicht ihre höchste Stelle wieder bei 37° 40′. Dies entspricht ca. 7,8 μ. Nach meinen Untersuchungen liegt nach den starken Wasserdampfabsorptionen die grösste Energie irgend eines heissen festen Körpers etwa bei 7,9 μ.

Aber mit den langen Wellen, welche mit Hülfe des Steinsalzprismas erreicht sein sollen, und die sich nach Langley auf 30 μ belaufen sollen, steht es nunmehr schlecht. Es ist

1) S. P. Langley, Am. Journ. of Sc. III. V. Pl. 9. p. 36. 1888.

Digitized by Google

nicht unwahrscheinlich, dass von einer grösseren Wellenlänge als 15 μ im Spectrum noch nie eine Wärmewirkung beobachtet ist. Thatsächlich reichen die Spectralmessungen von Julius und Ångström, die mit einem Steinsalzspectrum gemacht sind, kaum weiter, als meine Messungen, die mit dem Fluoritprisma gewonnen sind.

Die von mir im Vorhergehenden gemachten Vergleichsbestimmungen lassen sich natürlich erheblich verfeinern, wenn beiderseits schärfere Spectra aufgenommen werden. Auf diese Weise wäre eine ziemlich genaue Bestimmung der Dispersion des Steinsalzes möglich. Besser würde es sein, wenn diese Dispersion in ähnlicher Weise neu bestimmt würde, wie die Dispersion des Fluorits von mir festgelegt ist. Ich glaube, dass ich zu weit geringeren Minimalablenkungen vordringen könnte, als es Langley 1885 gelang. Auch glaube ich, dass ich auf der Wellenlängenscala noch erheblich weiter kommen würde, als beim Fluorit, wo die beginnende Absorption eine zu frühe Grenze setzte.

Ich habe nun zwar die Hauptsache für eine solche Bestimmung, das Gitter und die empfindlichsten Bolometer, aber mir fehlen durchaus die Mittel zur Beschaffung eines guten Steinsalzprismas und zu einer soliden und hierfür geeigneten Montirung meines Spectralapparates. Sollte mir Jemand diese Mittel zur Verfügung stellen wollen, bin ich bereit, diese wichtige Untersuchung zu machen.

Hannover, Juni 1894.

Digitized by Google

8. *Bestimmung der Volumänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen; von Max Toepler.*

(Hierzu Taf. III a Fig. 1—10.)

Im Gegensatze zu den Ausdehnungscoefficienten der Elemente, welche schon seit längerer Zeit bekannt sind, war die Volumenänderung beim Schmelzen für die meisten Elemente bis vor kurzem, selbst ihrem Vorzeichen nach, noch unbekannt. Erst in den letzten Jahren ist sie für eine immer noch sehr beschränkte Anzahl bestimmt worden.

Bisher war es gebräuchlich, die besprochene Volumenänderung auszudrücken in aliquoten Theilen (oder auch in Procenten) des Volumens der Stoffe in fester Form bei der Schmelztemperatur, eine Ausdrucksweise, welche zwar sehr anschaulich ist, der ich aber doch aus verschiedenen Gründen nicht gefolgt bin. Dagegen habe ich es vorgezogen zu bestimmen, *um wieviel Cubikcentimeter sich ein Gramm der einzelnen Elemente beim Schmelzen ausdehnt resp. zusammenzieht.* Diese Grösse ist im Folgenden stets mit k_λ bezeichnet worden. Die Angabe der Gründe, welche eine derartige Ausdrucksweise rechtfertigen, werde ich dem zweiten Theile der Arbeit (der Sonderbehandlung von Schwefel, Selen und Tellur) vorausschicken.

Ich habe weniger im Auge gehabt, die auf die Gewichts-(Massen)einheit bezogene Constante für einzelne Elemente mit möglichster Genauigkeit, unter Berücksichtigung aller Eigenthümlichkeiten des jeweilig vorliegenden, zu bestimmen, sondern es vorgezogen, dieselbe für eine grössere Anzahl von Elementen aufzusuchen, ohne die Grenze der möglichen Genauigkeit zu erreichen, weil schon die angenäherte Bestimmung der Constanten in den meisten Fällen eine sehr mühsame und zeitraubende ist. Soweit mir Angaben anderer Beobachter bereits bekannt waren, welche eine Berechnung der Constanten zulassen, habe ich dieselben im Schlusscapitel vor der Zusammenfassung meiner Resultate aufgeführt.

Bestimmt wurde die Constante für die Elemente Na, Sn, K, Rb, Bi, Tl, J, Br, Zn, Pb, Sb, Cd, Al, — Te, S, Se; (die sonderbare Reihenfolge ist nur durch praktische Gründe bedingt). Obgleich für etwa die Hälfte derselben schon ältere Beobachtungen vorliegen, hielt ich eine Neubestimmung bei dem bisher nur geringen und zum Theil sich sehr widersprechenden Vergleichsmaterial doch nicht für überflüssig.

I.

Dilatometer angewendet für Na, Sn, K, Rb, Bi, Tl.

Die Einrichtung und Handhabung des Dilatometers nach der Methode von Kopp (mit Füllflüssigkeit) war folgende. Ein mit einer Einschnürung versehenes dickwandiges Reagensglas wurde unter Oel, oder der als Füllmaterial dienenden Flüssigkeit, mit dem zu untersuchenden Elemente gefüllt durch Eingiessen desselben in flüssiger Form. Hierauf wurde der Glastheil an der Einschnürung weggebrochen und an seiner Stelle eine vorher calibrirte etwa 25 cm lange Capillare (*k* in Fig. 1) angeschmolzen und dann bis zu passender Höhe Oel nachgefüllt. An der Capillare wurde durch eine Ebonit- oder Eisenklemme eine Scala festgehalten. Das so vorbereitete Dilatometer war aufgehängt in einem Weissblechstativ (*w*), sodass der Ballon (*b*) mindestens 1 cm über dem Boden des Oelbades sich befand. Das Steigrohr war umgeben von einem Glasmantel (*g*) von 5 cm Durchmesser, der durch An- und Nachsaugen (bei *s*) bis mindestens 5 cm über den jeweiligen Oberflächenstand der Flüssigkeit im Dilatometer gefüllt wurde. Die Anwendung eines Mantels anstatt eines grösseren Bades erleichtert, besonders bei höheren Temperaturen, die Ablesungen wesentlich. Das Ganze stand in einem mit Oel gefüllten Becherglase, in das ein Thermometer mit der Kugel bis dicht an den Ballon (*b*) reichte.

Die Versuche wurden mit diesem Dilatometer in folgender Weise ausgeführt. Das wie oben gefüllte Dilatometer wurde ohne Mantel auf die Temperatur gebracht, welche während der folgenden Versuche höchstens erreicht werden sollte. Hierauf wurde bei wechselndem Erwärmen und Abkühlen bis zum Erstarrungspunkte des Elementes mittels einer Wasserluftpumpe evacuirt. Nachdem jedes weitere Aufsteigen von

Bläschen aufgehört hatte, wurden etwa noch an den Wänden haftende Bläschen vorsichtig durch Stossen oder Schütteln entfernt. Dann wurde langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nun wurden an dem im Bade aufs neue erhitzten Dilatometer Temperatur und Oberflächenstand des Oeles gleichzeitig abgelesen, wobei die Oberflächenstände, bezogen auf die Temperaturen als Abscissen, in bekannter Weise einen Curvenzug ergaben. Nähert man sich mit den Ablesungen beiderseits dem Schmelz- resp. Erstarrungspunkte und verlängert die erhaltenen Curvenstücke bis zu demselben, so ergiebt der Abstand der beiden so gefundenen Curven bei der Schmelztemperatur[1]) den gesuchten Volumensprung, welcher sich dann in Kubikcentimeter pro Gramm umrechnen lässt.

Die Methode hat die Annehmlichkeit, dass zur Constantenbestimmung weder die Kenntniss der Menge der Füllflüssigkeit, noch auch die des Ausdehnungscoefficienten nöthig ist, noch auch die des Ausdehnungscoefficienten des Elementes in fester oder flüssiger Form.

Die Ablesungen der Oberflächenstände geschahen unter möglichster Vermeidung eines parallactischen Fehlers mittels einer schwach vergrössernden Lupe. Rasche Aenderungen des Oberflächenstandes wurden ebenfalls möglichst vermieden.

1) In den folgenden Tabellen ist die abgelesene Temperatur mit der aus der Calibrirung des Thermometers sich ergebenden Correction angegeben. Nicht berücksichtigt ist die Correctur, die der aus dem Bade herausragende Quecksilberfaden nöthig machen würde, um die wahre Temperatur des Bades zu erhalten. (Das Thermometer tauchte im allgemeinen bis 100° in das Bad, bei Wismuth und Thallium bis 150°. Da die genaue Bestimmung dieser Correction schwierig ist, so ist es ein sehr wesentlicher Vortheil der vorliegenden Methode, dass, wie leicht ersichtlich, zur Bestimmung der Constanten nur die Kenntniss der *relativen* Lage des Schmelzpunktes im Curvenzuge nöthig ist, falls nur, wie es in der Regel der Fall ist, wenn das Thermometer seinen Platz nicht ändert, die letztere Correction mit dem Temperaturüberschusse über 100° resp. 150° gleichmässig zu- und abnimmt. Dies gilt um so mehr, als die Aenderung des Curvenabstandes in dem in Betracht kommenden Temperaturintervall meistens keine sehr bedeutende ist. Freilich begiebt man sich bei einer derartigen Temperaturbestimmung der Möglichkeit, aus den Ablesungen auf das Verhältniss der Ausdehnungscoefficienten sichere Schlüsse zu ziehen; hierfür sind aber ohnehin die für die Constantenbestimmung günstigen Dilatometerverhältnisse wenig geeignet.

Es bezeichnet:

g die Menge des Elementes in Gramm,
v das einem Scalentheile entsprechende Rohrvolumen in Kubikcentimetern bei 20° C.,
s das specifische Gewicht der Füllflüssigkeit,
D die Dauer der Ablesungen,
T die relative Schmelztemperatur,
Δ den Volumensprung in Scalentheilen.

Natrium.

$g = 7{,}83$ g. $v = 0{,}00432$ ccm.

Füllflüssigkeit Paraffinum liquidum $s = 0{,}877$ bei 20°.

	Scalenth.			Scalenth.	
71,5°	23,0	fest	93,0°	42,2	
47,0	4,8		126,5	116,9	flüssig
58,5	14,6		108,5	103,4	
66,5	21,1		99,0	94,8	
76,0	28,4		84,0	34,3	fest
87,0	37,4		108,5	103,7	flüssig
90,0	40,4		145,5	131,2	

$T = 97°$. $\Delta = 48$ Scalentheile.[1]) $k_\lambda = 0{,}0264$ ccm.

Zinn.

1. $g = 59{,}825$ g. $v = 0{,}0887$ ccm.

Füllflüssigkeit Olivenöl $s = 0{,}915$ bei 20°.

	cm			cm	
97,0°	12,20	fest	245,5°	19,17	
116,5	12,76		251,5	19,28	
145,5	13,37		227,5	18,69	
171,0	13,89		220,0	15,05	fest
190,5	14,35		244,5	19,10	flüssig
202,0	14,59		203,0	14,58	fest
206,5	14,71		224,0	15,17	
210,5	14,79		223,5	15,17	flüssig
220,5	15,04		239,5	18,87	
228,0	18,71	flüssig	176,0	13,89	fest

$D = 6^1/_4$ Stunden. $T = 225°$. $\Delta = 8{,}50$ cm. $k_\lambda = 0{,}00387$ ccm.[2])

1) Voraussetzung ist gleichmässige Ausdehnung bis zum Schmelzpunkte, welche streng genommen nach Hagen (Verh. der phys. Gesellschaft zu Berlin 1882 Nr. 13) nicht stattfindet, vielmehr steigt die Curve für festes Natrium zwischen 95° und 97° sehr rasch an.

2) Da das Steigrohr hier nicht von dem Mantel umgeben war, so machte sich eine Correctur nöthig, unter der Annahme constanten Temperaturgefälles im herausragenden Oelfaden.

Digitized by Google

2. $g = 73{,}735$ g. $v = 0{,}00434$ ccm.
Dieselbe Füllflüssigkeit.

	Scalenth.			Scalenth.	
215,5°	58,2	fest	166,5°	31,5	
170,5	34,0		250,0	150,5	flüssig
196,0	47,1		234,0	139,3	
219,5	60,6		220,0	63,4	fest
205,0	52,3				

$D = 2^3/_4$ Stunden. $T = 225°$. $\Delta = 66{,}5$ Scalentheile.
$k_\lambda = 0{,}00393$ ccm (mit Berücksichtigung der Glasdilatation).

3. $g = 73{,}735$ g. $v = 0{,}00434$ ccm.
Etwas mehr von derselben Füllflüssigkeit.

	Scalenth.			Scalenth.	
159,8°	8,4	fest	111,0°	− 13,8	fest
201,0	30,5		210,0	35,5	
208,5	34,5		244,0	121,6	flüssig
222,0	41,9		248,5	124,7	
250,5	124,9	flüssig	258,0	131,0	
236,0	115,6		231,0	113,4	
216,5	38,8	fest	184,0	21,4	fest
241,5	120,1	flüssig			

$D = 4^1/_4$ Stunden. $T = 225°$. $\Delta = 66{,}0$ Scalentheile.
$k_\lambda = 0{,}00390$ ccm (mit Berücksichtigung der Glasdilatation).

Als Mittel der drei Werthe:

$$k_\lambda = 0{,}00390 \text{ ccm.}$$

In Figur 2 sind die Ablesungen des dritten Versuches eingetragen. Dabei ist zu den Temperaturen als Abscissen der abgelesene Oberflächenstand durch Kreuzchen markirt, und diese dann durch zwei Curvenzüge verbunden. Die Länge $A\,B$ gibt den gesuchten Volumsprung. (Ebenso sind die übrigen Figuren für die Erläuterung der Volumverhältnisse zu verstehen.)

Kalium.

Die Volumverhältnisse des Kaliums sind schon von E. Hagen (l. c.) eingehend untersucht worden. Da bei demselben vor dem Schmelzen eine sehr rasche Volumzunahme, beginnend bei 50°, eintritt, so ist hier eine eigentliche Constante nicht ohne weiteres angebbar. Denkt man sich aber den regelmässigen Volumverlauf über 50° bis zum Schmelzpunkte fortgesetzt, so erhält man auch für Kalium wenigstens

Digitized by Google

angenähert einen mit den Constanten der übrigen Elemente vergleichbaren Constantenwerth.

Füllflüssigkeit Petroleum $s = 0{,}792$ bei 20°. $v = 0{,}00423$ ccm.

1. $g = 1{,}77$ g.

	Scalenth.		Scalenth.
22°	4,4	65,5°	33,1
31	7,6	58	23,9
34	8,9	55	20,9
33	8,4	51	17,2
48	14,9	39	10,9
55	20,3	32	7,7
59	24,5	30,5	7,2
62	31,2	29	6,8
79	39,3	79	38,5
73,5	36,2	87,5	42,5

2. $g = 3{,}53$ g.

	Scalenth.		Scalenth.
30,0°	18,6	65,5°	68,9
39,5	24,2	63,8	67,8
41,5	25,3	37,5	24,0
47,0	29,0		

Die Werthe der ersten Reihe sind zum Theil in Fig. 3 eingetragen.

Aus beiden Versuchsreihen findet sich:

$(k_\lambda = \text{ca. } 0{,}030 \text{ ccm})$.

Rubidium.

$g = 0{,}110$ g. $v = 0{,}00715$ ccm.

Füllflüssigkeit Petroleum $s = 0{,}789$ bei 18°.

1.	Summe [1]) d. Standh.	2.	Summe d. Standh.	3.	Summe d. Standh.
10,3°	7,04 cm	9,3°	6,94 cm	10,2°	6,99 cm
13,8	7,19	18,3	7,60	28,1	8,17
24,9	7,97	31,2	8,39	35,0	8,67
36,0	8,72	38,5	8,89	38,2	8,90
37,5	8,83	39,4	8,96	41,9	9,27
39,8	9,00	38,1	8,90	42,2	9,30
42,0	9,33	42,8	9,37	45,5	9,63
41,2	9,28	41,7	9,32		
43,5	9,46	44,0	9,50		
		50,0	9,96		

$\Delta = 0{,}21$ cm. $T = \text{ca. } 40°$ [2]). $k_\lambda = 0{,}014$ ccm.

1) Das verwendete Dilatometer besass *zwei* gleiche Steigrohre.

2) Eine genauere Beobachtung des Verhaltens zwischen 38° und 40° zeigte ein rasches Anwachsen des Volumens des Rubidiums in diesem Intervall.

Wismuth und Thallium.

Als Füllflüssigkeit diente Olivenöl vom specifischen Gewichte 0,9108 bei 23°. Die Anwendung des Oeles bei so hohen Temperaturen stösst, wie schon Hr. E. Wiedemann und Hr. Vicentini bemerkt haben, auf zum Theil nicht vollständig zu beseitigende Schwierigkeiten. Selbst mehrmaliges Auspumpen und längeres Sieden des Oeles vor Verwendung im Dilatometer verhindert nicht, dass bei Temperaturen über 280° eine stetige Gasbläschenentwickelung an der Metalloberfläche stattfindet; im allgemeinen ist dieselbe sogar ziemlich stürmisch. Vicentini hat es daher vorgezogen, andere Methoden zur Bestimmung der Volumänderung bei so hohen Temperaturen anzuwenden. Wenn sich auch die erwähnte Fehlerquelle nicht ganz beseitigen liess, so glaubte ich doch, bei den sonstigen Vorzügen der Methode mit Füllflüssigkeit nnd der leichten Oxydirbarkeit von Wismuth und Thallium, dieselbe trotzdem anderen vorziehen zu dürfen. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Zunächst wurden nur geringe Mengen Metall verwendet. Dann wurde die Höhe der Oelsäule möglichst gering gemacht (2—3 cm), um eine bedeutende Vergrösserung aufsteigender Gasbläschen bei geringer werdendem Drucke möglichst zu umgehen. Ausserdem wurde der Durchmesser des Steigrohres möglichst gross gewählt (ca. 2 mm). Dadurch wird verhindert, dass sich die aufsteigenden Bläschen im Steigrohre, bevor sie die Oeloberfläche erreichten, anstauten und so den Oelfaden zerreissen konnten. Wurde nun auf hohe Temperaturen erhitzt, so verlief die Gasbläschenentwickelung unter günstigen Umständen, welche allein eine Ablesung gestatteten, so, dass ein oder mehrere regelmässige Perlenschnüre winziger aufsteigender Bläschen entstanden, welche auf den Oberflächenstand des Oeles keinen wesentlichen Einfluss ausübten.

Die Ablesungen der zweiten Beobachtungsreihe sind zum Theil in der Fig. 4 eingetragen.

Die Curve zeigt also die Ausdehnung von Wismuth und Oel, welch letztere eine continuirliche Function der Temperatur ist. Die Figur lässt daher, ausser der Volumenverminderung des Wismuths beim Schmelzen, die schon von Vicentini hervor-

Digitized by Google

gehobene bemerkenswerthe Thatsache erkennen, dass flüssiges Wismuth einen unverhältnissmässig grösseren Ausdehnungscoefficienten besitzt als festes. Dieser Umstand, sowie die Frage, ob flüssiges Wismuth ein Dichtemaximum besitzt, hat mehrere Untersuchungen veranlasst. Vgl. die diesbezüglichen Referate Beibl. 16. p. 15 u. 16. Aus bereits erörterten Gründen kann ich meine Beobachtungen in dieser Frage nicht als ausschlaggebend ansehen.

Wismuth.

1. $g = 17{,}042$ g. $v = 0{,}01381$ ccm.

	Scalenth.			Scalenth.	
19°	6,8	fest	277°	22,53	
117	13,89		289	23,90	
150,5	15,57		290	24,00	
147,5	15,33		283	23,29	
148	15,42		284	23,36	
150,5	15,58		277	22,64	
149,5	15,49		267	21,63	
193,0	19,06		266	21,47	
195	19,29		264,5	21,32	
196	19,40		264	21,29	
227,5	22,12		259,5	20,88	erstarrt
227	22,01		247,5	23,79	
247,5	23,80		247	23,76	
249	23,96		18,5	5,67	
277,5	22,57	geschm.			

$D = 4^1/_2$ Stunde. $T = 259$ bis 260°. $\Delta = -4{,}12$ Theilstriche.
$k_\lambda = -0{,}00336$ ccm (mit Berücksichtigung der Glasdilatation).

2. $g = 28{,}483$ g. $v = 0{,}01431$ ccm.

	Scalenth.			Scalenth.	
24,9°	1,80		277,0°	11,02	
159,5	9,18		276,0	10,84	
165,5	9,62		274,0	10,68	
178,5	10,52		272,5	10,53	
236,5	14,56		270,8	10,39	
235,0	14,43		269,5	10,29	
251,0	15,46		268,5	10,13	
253,5	15,57		266,5	9,94	
255,0	15,65		266,0	9,92	
258,5	15,90	schmilzt	265,0	9,77	
284,0	11,74		263,5	9,67	
287,0	12,04		261,5	9,53	
288,0	12,05		260,7	9,51	
279,5	11,23		259,0	9,70	erstarrt

$D = 3^1/_2$ Stunde. $T = 260°$. $\Delta = -6{,}72$ Scalenth.
$k_\lambda = -0{,}00340$ ccm (mit Berücksichtigung der Glasdilatation.)

Thallium.

1. $g = 14{,}59$ g. $v = 0{,}01445$ ccm.

	Scalenth.		Scalenth.	
20,0°	0,26	256,5°	9,43	
116,0	3,54	259,5	9,55	
123,5	3,80	263,0	9,7	
127,0	4,05	274,0	10,2	
162,0	5,32	278,5	10,4	
166,0	5,50	282,0	10,6	
245,0	8,80	285,0	10,8	
269,5	10,00	289,0	11,0	
185,0	6,60	294,0	11,25	} schmilzt
222,5	7,70	295,5	11,36	
232,5	8,20	308,0	13,8	
238,0	8,50	310,0	13,9	
243,0	8,75	30,0	0,6	
247,5	8,98			

$D = 3^1/_4$ Stunde. $T = 290°$. $\Delta = 2{,}65$ Scalentheile. $k_\lambda = 0{,}00262$ ccm.

2. $g = 13{,}89$ g. $v = 0{,}01450$ ccm.

	Scalenth.			Scalenth.	
34°	− 0,7	fest	299°	11,9	
150	+ 3,1		298	11,8	
140	2,7		292	11,50	
220	5,8		291	11,45	
231	6,42		281	8,5	fest
242	6,83		270	8,0	
262	7,6		261	7,6	
297	11,8	flüssig	137	2,60	
298	11,87				

$D = 2$ Stunden. $T = 290°$. $\Delta = 2{,}60$ Scalentheile. $k_\lambda = 0{,}00271$.

Im Mittel $k_\lambda = 0{,}0027$ ccm, wobei die Glasdilatation unberücksichtigt bleiben kann.

Dilatometer für J. Br—Zn. Pb. Te.

An einen länglichen Glasballon wurde ein 5 bis 7 cm langes ziemlich weites Steigrohr (die lichte Weite desselben betrug aus praktischen Gründen durchgehends mehr als 2 mm) angeschmolzen, an dieses wieder ein trichterförmiges weites Glasrohr. Durch dasselbe wurde das zu untersuchende Element in flüssiger Form eingegossen. Längs des Steigrohres

Digitized by Google

war eine Scale unverschieblich befestigt. Für Zn, Pb und Te diente als Scala ein 5 cm langes starkes Eisenband, in das von 2 zu 2 mm $^1/_2$ mm tiefe Theilstriche scharf eingerissen waren, welche bei seitlicher Beleuchtung, selbst wenn die Scala rothglühend wurde, deutlich sichtbar blieben.

Das Dilatometer wurde ohne Füllflüssigkeit benutzt. Dabei ist Folgendes zu berücksichtigen. Wird das zu untersuchende Element durch einfaches Abkühlen zum Erstarren gebracht, so erstarrt der Theil im Steigrohre früher als die übrige Masse völlig auskrystallisirt ist. Da es meist leicht ist, das flüssige vom erstarrten Elemente durch ihre verschiedene Färbung und Spiegelung zu unterscheiden, so wurde folgendermassen verfahren:

Bei Jod: Nachdem das Jod im Oelbade geschmolzen war, wurde die Aenderung des Oberflächenstandes mit der Temperatur für das flüssige Element bestimmt. Hierauf wurde in der Weise abgekühlt, dass mittels einer Pipette kaltes Oel in den unteren Theil des Bades gebracht wurde. Begann im Ballon die Auskrystallisation, so wurde ihr Fortschreiten nach oben durch Nachlassen heissen Oeles mittels der Pipette regulirt. Nach Beendigung der Erstarrung wurde das den Ballon mit seiner Kugel berührende Thermometer abgelesen, desgleichen der Stand der Jodoberfläche.

Bei Brom wurde dasselbe durch allmähliches Eintauchen in eine Eis-Salz-Kältemischung erreicht.

Bei Zink, Blei und Tellur tauchte das Dilatometer frei in ein cylindrisches Gefäss aus starkem Schwarzblech, so dass die Flamme des Heizbrenners den Ballon nur durch Strahlung der Innenwände des Cylinders erwärmte. Dadurch wurde eine zu ungleichförmige und ungleichmässige Erwärmung möglichst vermieden. Nach Füllung des Ballons und möglichster Entfernung aller Luftbläschen wurde die Flamme des Heizbrenners so klein gedreht, dass nicht zu tief unter dem Schmelzpunkte ein Constantwerden der Temperatur des Ballons zu erwarten war. Während sich so das Metall langsam abkühlte, wurde der in dem Steigrohre befindliche Theil mittels eines zweiten Bunsenbrenners vorsichtig nachgewärmt. Hierdurch wurde wiederum erreicht, dass das Erstarren von unten herauf stattfand. Wurde nun nach gleichen Zeiten der Oberflächenstand

abgelesen, so sank derselbe langsam, bis bei beginnendem Erstarren ein rasches, oft momentanes Fallen begann. Der Punkt, wo dieses beginnt, gibt den Stand der Oberfläche für das flüssige Element beim Schmelzpunkte.

Sehr schwierig ist es, für das feste Element eine brauchbare, d. h. möglichst ebene Oberfläche im Steigrohre zu erhalten. Durch Ansehen überzeugte ich mich, ob dieselbe glatt war und keine wesentliche kraterförmige Vertiefung zeigte.

Aus der Differenz beider Ablesungen berechnet sich dann die gesuchte Volumenänderung.

Im allgemeinen wird bei derartigem Verfahren im Augenblicke, wo die Gesammtmasse eben erstarrt ist, der unterste Theil derselben schon auf tiefere Temperaturen als den Erstarrungspunkt gesunken sein. Man erkennt leicht, dass, falls nur das Fortschreiten des Erstarrens mit der nöthigen Vorsicht geleitet wurde, dieser Umstand bei Berechnung des Volumensprunges nicht beachtet zu werden braucht. Denkt man sich z. B. eine Röhre, gefüllt mit flüssiger Masse in ein Bad getaucht und von unten gekühlt, so dass in dem Bade ein grosses Temperaturgefälle entsteht, dabei aber in Horizontalebenen gleiche Temperaturen herrschen, so wird das Erstarren der Flüssigkeit in der Röhre von unten nach oben fortschreiten, die erstarrende Oberfläche aber die flüssige, im oberen Ende befindliche Masse wie eine Dichtung vor dem Eindringen in die durch die Contraction der festen Masse entstehenden Sprünge hindern; dieselbe wird sich vielmehr von den Wänden losreissen, ohne dass sich der Zwischenraum füllen kann. Die Zusammenziehung des unteren Theiles hat also — besonders da es sich nicht um grosse Temperaturunterschiede handelt — auf die Lage der oberen Grenzfläche keinen Einfluss.

Dass sich die erstarrende Masse im wesentlichen so verhält wie eben gesagt, lehrt gerade bei den Versuchen mit Jod der Augenschein. Man sieht, nachdem die Masse erstarrt ist, den im Rohre befindlichen Theil am Glase haften, während die abwärts befindliche Masse sich zum Theil von den Wänden losgerissen hat.

Brom.
$v = 0{,}0965$ ccm.

g		Abgelesener Sprung in cm	Sprung bezogen auf $-7°$ $(=\Delta)$	daraus k_λ
9,445	16° bis 0°	0,56		0,0
9,445	16 „ − 7	5,87	5,06	517
9,445	− 7 „ 16	5,79	4,98	509
9,445	16 „ − 7	5,85	5,04	515
9,445	− 7 „ 15	5,78	5,00	511
9,56	16 „ 0	0,56		
9,56	16 „ − 7	5,84	5,03	508
9,56	− 7 „ 15	5,81	5,00	505

Es folgt als Mittel: $k_\lambda = 0{,}0511$ ccm.

Jod.
$v = 0{,}0965$ ccm.

g		Abgelesener Sprung in cm	Sprung bezogen auf $+113°$ $(=\Delta)$	daraus k_λ
12,29	146° bis 132°	0,29		0,0
12,29	132 „ 113	5,98	5,59	439
12,50	126 „ 116	0,24		
12,50	123 „ 113	5,89	5,65	436
12,50	113 „ 123	5,79	5,55	429
12,50	123 „ 113	5,82	5,58	431
12,50	113 „ 123	5,89	5,65	436

Als Mittel: $k_\lambda = 0{,}0434$ ccm.

Zink.

Die Ablesungen des jeweiligen Standes der Metalloberfläche wurden durch die an den Wänden haftende Oxydhaut sehr erschwert. Das Dilatometer bestand aus schwerschmelzbarem Kaliglase.

1. 41 gr Zn ergaben $k_\lambda = 0{,}0112$ ccm;
2. $g = 44{,}93$ g; $v = 0{,}2620$ ccm.

Nach dem Erstarren wurde kurz unterhalb der Zinkoberfläche, bei einer bestimmten Marke, Steigrohr und Zinkkern durchschnitten, und das Volumen des abgeschnittenen kleinen Zinkstiftes bestimmt. Der gesuchte Volumensprung war dann gegeben als Differenz des Rohrvolumens vom Stand des flüssigen Zinks bis zur Marke, und dem Volumen des abgeschnittenen Stiftes. (Das specifische Gewicht des festen Zinks betrug bei

23° 7,12.) Es ergab sich so die Contraction zu 443 cmm. Daraus folgt $k_\lambda = 0{,}00987$ ccm.

Im Mittel: $k_\lambda = 0{,}0105$ ccm.

Blei.

Auch hier beeinträchtigte die Bildung einer an Glas haftenden Oxydschicht die Sicherheit der Ablesungen wesentlich. Es ergaben

10,59 g Pb k_λ zu 0,0035 und 0,0033 ccm;
9,70 g Pb k_λ zu 0,0031; 0,0038 und 0,0035 ccm.

Im Mittel: $k_\lambda = 0{,}0034$ ccm.

Die Besprechung des Tellurs, welches mit demselben Dilatometer untersucht wurde, folgt erst im zweiten Abschnitte.

Dilatometer für Sb, Cd und Al.

Eine genaue Bestimmung hätte bei unserer mangelhaften Kenntniss der übrigen Constanten der Stoffe bei hohen Temperaturen eine Fülle äusserst zeitraubender Voruntersuchungen vorausgesetzt, so dass dieselbe vorläufig unterbleiben musste.

Als zweckmässig erwies sich nach einer ganzen Reihe unbrauchbarer Formen ein Dilatometer folgender Art. In einen massiven Eisencylinder *C* war ein unten abgerundetes cylindrisches Loch gebohrt; die übrig bleibende Wandstärke betrug 3 mm. Der obere Rand war glatt abgedreht, und auf ihn passte ein aus einem Stück gedrehter Deckel *D* fest auf, dessen Gestalt aus Fig. 5 ersichtlich ist. Derselbe wurde durch die sehr starken Eisenbänder *B* und *B'* mittels der Schrauben *S* auf das Gefäss *C* möglichst fest aufgepresst, so dass das Dilatometer selbst eingegossenes Wasser nicht durchlaufen liess. Hierauf wurde alles bis auf den Steigcylinder (welcher oben ebene Ränder besass), in Lehm gepackt und einer starken Gebläseflamme ausgesetzt, und zwar vor einem grossen Ziegelsteine, um eine gleichmässigere Erwärmung zu erzielen.

War das Dilatometer längere Zeit genügend erhitzt, so wurde das zu untersuchende Metall in flüssigem Zustande mittels eines Eisentrichters vorsichtig eingegossen, bis oben eine über den Dilatometerrand hervorragende Kuppe sichtbar war. Nun wurde so weit erhitzt, dass das Innere und das

Digitized by Google

ganze Dilatometer mehr als die Schmelztemperatur des eingegossenen Elementes besass. Dann wurde durch stossweises Erschüttern und durch Ausfahren des Dilatometerinneren mittels eines Eisendrahtes möglichst dafür gesorgt, dass alle etwa an den Wänden haftenden Luft- oder Gasblasen entfernt wurden. (Bei Aluminium und Cadmium kann man sich hiervon nach Beendigung des Versuches überzeugen, da sich der erkaltete Kern bei diesen Elementen leicht aus dem Dilatometer herausnehmen lässt.) Hierauf wurde die Stichflamme nur gegen den aus dem Lehm herausstehenden Stutzen gerichtet. Dann wurde ein dünner Eisendraht von jeweiliger Zimmertemperatur einen Augenblick in die Schmelze getaucht und dies so oft wiederholt, bis beim Herausziehen an demselben Metall hängen geblieben war. Hatte ich mich so überzeugt, dass die Temperatur des Metalles die Erstarrungstemperatur nicht mehr wesentlich überschritt, so wurde mittels eines vorgewärmten Eisenplättchens die hervorragende Metallkuppe eben abgestrichen. Da die Stichflamme jetzt nur noch gegen den oberen Theil des Gefässes gerichtet war, so wurde erreicht, dass die Erstarrung unten begann und von da allmählich nach oben fortschritt. Dabei sank dann die Metalloberfläche langsam in den Stutzen hinein, bis die ganze Masse erstarrt war. Der aus dem entstandenen Hohlraume zu ermittelnde Werth für den Volumensprung dürfte freilich bei dieser rohen Temperaturbestimmung etwas zu gross sein, jedoch ist zu bemerken, dass in die Correction nur die Differenz der Ausdehnungscoefficienten des eisernen Gefässes und des flüssigen Metalles eingehen würde. Der Fehler dürfte daher 5 Proc. kaum überschreiten. Schliesslich wurde das Dilatometer von unten nach oben fortschreitend abgekühlt, um ein Losreissen des Metallkernes im Stutzen möglichst zu vermeiden.

Es ergab sich bei 20°, ausgewerthet mit Quecksilber (durch Abstreichen), das Volumen des

Dilatometers für Cd zu 9,190 ccm und 9,191 ccm,
Dilatometers für Sb und Al zu 11,043 und 11,044 ccm.

Mit Wasser ausgewerthet ergab sich bei 20° das Volumen des

Dilatometers für Sb und Al zu 11,046 ccm.

Man sieht, dass durch Abstreichen recht gut übereinstimmende Werthe erhalten werden.

Nimmt man den mittleren linearen Ausdehnungscoefficienten des Eisens nach Fizeau zu 0,00 001 228 an, so berechnet sich das Volumen der Dilatometer im Mittel bei den entsprechenden Schmelzpunkten:

Dilatometervolumen für Cd bei 320°; 9,293;
„ „ Al „ 720°; 11,331;
„ „ Sb „ 460°; 11,223.

Hieraus und aus den Metallmengen im Dilatometer lässt sich auch das specifische Gewicht (s_λ) des flüssigen Elementes in der Nähe seines Erstarrungspunktes berechnen.

Die Auswerthung der erhaltenen Volumencontraction war sehr einfach bei

Antimon.

Nach vollständiger Abkühlung wurden Dilatometer und Antimon, dann Dilatometer-Antimon und ein Deckgläschen, das die Dilatometeröffnung gerade zudeckte, gewogen. Dann wurde die entstandene Vertiefung mit destillirtem Wasser sorgfältig gefüllt, das Deckgläschen auf den ebenen Rand des Stutzens fest aufgedrückt, das hervorquellende Wasser gut aufgetrocknet und dann gewogen.

Es ergab sich:

Dilatometer	132,19 g	
Antimon	71,947 g	71,929 g
Wasser	0,162 „	0,156 „

Da der Ausdehnungscoefficient des festen Antimons kleiner ist als der des Eisens, so reisst sich der Antimonkern nach dem Erstarren beim Abkühlen von den Wänden nicht los (im Gegensatze zu Cadmium und Aluminium); das Gewicht des Wassers gibt also hier ohne weiteres die Volumencontraction. Der Werth der Constanten ergiebt sich zu 0,00 225 und 0,00 217 ccm im Mittel

$$k_\lambda = 0{,}0022 \text{ ccm}.$$

Der Umstand, dass der entstandene Hohlraum bei Erstarrungstemperatur grösser war als bei Zimmertemperatur, kann vernachlässigt werden.

Weiter fand sich das specifische Gewicht

s bei $20^0 = 6{,}62$;

$s_\lambda' = 6{,}410$ und $6{,}409$.

Berechnet man hieraus mittels der Formel für die Ausdehnung des festen Antimons nach Matthiessen den Volumensprung bei 460°, so erhält man in guter Uebereinstimmung $k_\lambda = 0{,}0020$ ccm.

Cadmium.

Das Losreissen des Metallkernes erschwerte hier und für Aluminium die Auswerthung des Volumensprunges.

1. Mit einem einfacheren eisernen Dilatometer ergaben 44,02 gr Cd $k_\lambda = 0{,}0062$ ccm. Der entstandene Hohlraum wurde dabei durch Kitt von bekanntem specifischen Gewichte ausgewerthet.

2. Hier und im nächsten Versuche wurde ein Dilatometer wie das Eingangs beschriebene benutzt, nur fehlte der Stutzen. Das Volumen desselben ist weiter oben angegeben. Nach Abkühlung eingeführtes Wasser füllte nicht nur den gesuchten Hohlraum, sondern auch den entstandenen Zwischenraum zwischen Dilatometer und Kern. Zieht man dessen Volumen, berechnet mittels der Ausdehnungscoefficienten nach Fizeau, vom Volumen der zur Füllung nöthigen 0,625 gr Wasser ab, so erhält man als Volumensprung 0,480 ccm. Die Cadmiummenge betrug 72,082 gr k_λ also 0,0065 ccm.

3. Ein massiver Eisencylinder von 0,791 cm Durchmesser bei 20° (also fast genau passend in die Dilatometeröffnung = 0,8 cm) wurde auf mehr als 320° erhitzt. War das Dilatometer mit flüssigem Cadmium gefüllt und abgestrichen, so wurde bei beginnender Contraction der Eisencylinder in das Cadmium allmählich tiefer und tiefer getaucht. Durch vorsichtiges Nachwärmen wurde erreicht, dass nach vollendeter Erstarrung das Cadmium gerade das Dilatometer füllte. Dabei tauchte dann der Eisencylinder mit 0,472 ccm (bei 20°) Volumen in das Dilatometer ein.

Die verwendeten 74,12 g Cd ergaben also $k_\lambda = 0{,}0064$ ccm.

Im Mittel $k_\lambda = 0{,}0064$ ccm.

Weiter berechnet sich

$s = 8{,}62$ bei 18°,

$s_\lambda' = 7{,}972$ und $7{,}977$.

Aluminium.

Wegen der durch die hohe Temperatur veranlassten Schwierigkeiten konnten unter einer ganzen Anzahl nur zwei brauchbare Schmelzen erhalten werden.

Verwendet wurden 27,498 g und 27,479 g Aluminium.

Die Auswerthung des Hohlraumes durch Quecksilber ergab 0,492 ccm und 0,496 ccm. Daraus berechnet sich $k_\lambda = 0{,}01789$ ccm und 0,01805 ccm.

Da die Aluminiumoberfläche doch nie ganz eben ist, so ist es wohl möglich, dass die Auswerthung mit Quecksilber zu kleine Werthe gibt. Im ersten Versuch, wo sich das Aluminium von den Wänden des Stutzens kaum losgerissen hatte, waren weiter zur Füllung des Hohlraumes mit Wasser 0,559 g nöthig; nach einiger Zeit aber schon 0,589 g, da sich das Wasser in die Zwischenräume zwischen Aluminiumkern und Dilatometer hineinzog. Der Volumensprung betrug also weniger als 0,559 ccm; im zweiten Versuch ergaben sich erst 577, dann mehr Gramm Wasser. k_λ ist also kleiner als 0,0203 resp. 0,0210 ccm.

Im Mittel $k_\lambda = 0{,}019$ ccm. Schliesslich fand sich

$$s = 2{,}70 \text{ bei } 20^0,$$

$$s'_\lambda = 2{,}427 \text{ und } 2{,}425.$$

Ehe ich zum zweiten Theile übergehen kann, muss ich noch bemerken, dass die Art der Constantenbestimmung, wie sie für Br, J, Zn, Pb, Te, Sb, Cd und Al angewendet wurde, von der Voraussetzung ausgeht, dass bei diesen Elementen vor dem Schmelzen ein Erweichen (wie z. B. bei Kalium) nicht stattfindet. Diese Bedingung dürfte erfüllt sein; für Aluminium scheint mir ein anderes Verhalten immerhin nicht ausgeschlossen.

II.

War schon beim Kalium eine Constante in dem Sinne wie bei den übrigen Elementen nicht ohne weiteres angebbar, so zeigen die noch zu besprechenden Elemente Tellur, Schwefel und Selen Volumenverhältnisse, welche eine genauere Definition der Constanten nöthig machen. Indem ich eine diesbezügliche Betrachtung der Besprechung dieser Elemente vorausschicke, will ich hier zugleich auch die Gründe anführen, welche mich

veranlassten, von der bisher gebräuchlichen Angabe der relativen Volumenänderung keinen Gebrauch zu machen.

Nimmt man zunächst an, die in Rede stehende Volumenänderung finde in voller Strenge (was in Wirklichkeit niemals oder nur ausnahmsweise der Fall ist) bei einer bestimmten Temperatur λ sprungweise statt, so setzt die praktische Ermittelung der *relativen* Volumenänderung zwei experimentelle Operationen voraus; erstens die directe oder indirecte Bestimmung des specifischen Gewichtes s_λ (oder aber des specifischen Volumens) im festen Zustande bei der Schmelztemperatur; zweitens die Kenntniss der beim Schmelzen stattfindenden, *auf die Gewichtseinheit bezogenen absoluten Volumenvermehrung*. Die letztere Constante heisse k_λ. Dann folgt die fragliche relative Volumenänderung

$$\frac{\Delta V}{V_\lambda} = k_\lambda s_\lambda \tag{1}$$

oder das hundertfache in procentischer Ausdrucksweise. Ferner findet sich noch die Beziehung, dass, falls s'_λ das specifische Gewicht des Körpers in flüssiger Form bei Schmelztemperatur bedeutet,

$$k_\lambda = \frac{1}{s'_\lambda} - \frac{1}{s_\lambda}. \tag{2}$$

Man erkennt schon hieraus sofort, dass der Grösse k_λ eine selbständige Bedeutung zukommt.

Die Ermittelung der specifischen Gewichte ist eine Frage für sich.

Aber abgesehen von dieser mehr praktischen Erwägung ist leicht zu erkennen, dass der Grösse k_λ auch in anderer Weise eine wissenschaftliche Berechtigung zukommt, insofern sie zu anderweitigen, physikalisch selbständigen Begriffen führt. So gibt das Product der Ausdehnungsconstanten mit dem Atomgewichte die relative Ausdehnung des von einer gleichen Anzahl Atomen erfüllten Raumes; oder: Die beim Schmelzen geleistete äussere Arbeit A ist, bei der in der Wärmelehre gebräuchlichen Beziehung auf die Gewichtseinheit der Stoffe, ausgedrückt im (cm g sec) System, falls B den Luftdruck pro Quadratcentimeter bedeutet:

$$A = B \,.\, k_\lambda,$$

d. h. k_λ gibt ohne weiteres an, wieviel äussere Arbeit gleiche Gewichtsmengen verschiedener Stoffe bei gleichem Luftdruck beim Schmelzen leisten etc.

Nun geht aber die Verflüssigung unter Umständen bei verschiedenen Temperaturen vor sich (Ueberkühlung, Ueberhitzung). Diese Thatsachen, sowie die noch zu besprechenden lassen sich ungezwungen in den Kreis der voranstehenden Erwägungen in folgender Weise einbeziehen.

Man kann jedenfalls, wenn (oder solange) reine Zustände bestehen, sodass das Volumen eine *ganz bestimmte* Function der Temperatur ist, dasselbe ausdrücken durch

$$V_t' = f'(t) \text{ für den flüssigen,}$$
$$V_t = f(t) \text{ für den festen Zustand.}$$

Dann beträgt der Sprung, d. h. der Volumenunterschied bei der Temperatur t

$$k_t = f'(t) - f(t).$$

k ist also eine Function von t. Die V bedeuten immer *specifische* Volumina.

Nimmt man insbesondere an, die Ausdehnung der reinen Zustände sei (wie es bei den Elementen wohl der Fall sein dürfte) ausdrückbar durch den Formeltypus:

$$V_t = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \ldots) \tag{3}$$

für die feste,

$$V_t' = V_0'(1 + \alpha' t + \beta' t^2 + \ldots) \tag{4}$$

für die flüssige Form, so kann man das Volumen des flüssigen Körpers auch darstellen durch

$$V_t' = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \ldots) + k_t, \tag{5}$$

wobei dann bedeutet

$$k_t = V_t' - V_t = V_0' - V_0 + (V_0'\alpha' - V_0\alpha)t + \ldots$$

Für die Schmelztemperatur λ besteht ein bestimmtes k_t, nämlich k_λ. Mit Einführung dieser „*Constanten*“ lässt sich die Gleichung (5) überführen in die Gleichung

$$\begin{cases} V_t' = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \ldots.) \\ \quad + k_\lambda\left(1 + a(t-\lambda) + b(t^2 - \lambda^2) + \ldots\right) \end{cases} \tag{6}$$

Digitized by Google

Die Coefficienten a und b haben die Werthe

$$a = \frac{V_0' \alpha' - V_0 \alpha}{k_\lambda}; \qquad b = \frac{V_0' \beta' - V_0 \beta}{k_\lambda} \text{ etc.}$$

Dieses sind in der That constante Zahlenwerthe; es kommen also in der Gleichung ausser t nur constante Grössen vor.

In vielen Fällen gehen bei der Temperaturerhöhung auch anderweitige moleculare Zustandsänderungen (Allotropien, Modificationen) als das Schmelzen vor sich. Gesetzt, es liesse sich jede dieser Modificationen bei allen Temperaturen rein erhalten, so könnte auch für jede derselben eine Volumenformel nach dem Typus (3) und (4) aufgestellt werden. Würden dann bestimmte Uebergangstemperaturen λ_1, λ_2 etc. von einer in die andere Form bestehen, mit den zugehörigen Uebergangsconstanten k_{λ_1}, k_{λ_2} etc., so würde, wie eine der obigen analoge Betrachtung ergiebt, das Volumen aus einer Gleichung von der nachstehenden Form

$$(7) \quad \begin{cases} V_t = V_0 [1 + \alpha t + \beta t^2 + \ldots] \\ \quad + k_{\lambda_1} [1 + a_1 (t - \lambda_1) + b_1 (t^2 - \lambda_1^2) + \ldots] \\ \quad + k_{\lambda_2} [1 + a_2 (t - \lambda_2) + b_2 (t^2 - \lambda^2{}_2) + \ldots] \\ \quad + \ldots \end{cases}$$

für die einzelnen, einander folgenden reinen Zustände gegeben sein, wobei für jeden nächstfolgenden Zustand ein additives Glied mit dem entsprechenden Factor hinzuzunehmen ist. Derartige Verhältnisse bestehen z. B. bei Phosphor und Schwefel. Im allgemeinen wird der flüssige Zustand der letzte sein.

Diese Erwägungen rechtfertigen abermals die Ermittelung der auf die Gewichtseinheit bezogenen absoluten Volumenänderungen bei der gewöhnlichen Schmelztemperatur.

Aber der bisher vorausgesetzte *sprungweise* Uebergang bei bestimmten Temperaturen (sei es in flüssige oder andere Modificationen) besteht bekanntlich in Wirklichkeit nicht, oder nur ausnahmsweise. Der Uebergang findet jedenfalls *continuirlich* innerhalb eines bestimmten Temperaturgebietes, und wie man bei vielen Thatsachen annehmen kann, unter gleichzeitigem Auftreten verschiedener, miteinander sich mischender Modificationen statt, wie z. B. bei Kalium, Wasser u. a. m. Von einer ganz bestimmten Uebergangstemperatur ist dabei in

Wirklichkeit nicht die Rede. Die Berechtigung der Uebergangsconstanten k_λ verliert jedoch auch hier nicht vollkommen ihre Bedeutung. Dieselben entsprechen den Volumendifferenzen, welche sich thatsächlich ergeben würden, falls der Uebergang bei einer bestimmten vorausgesetzten oder bei den Experimenten mehr oder minder vollkommen innegehaltenen Temperatur vollständig stattfinden würde. Bei der nunmehr folgenden Besprechung von Tellur und Schwefel wird diese Bedeutung der Constanten angewendet werden.

Tellur.

Die Handhabung und Einrichtung des Dilatometers war dieselbe wie bei Zink.

Es wurden zunächst 9,84 g Tellur geschmolzen, dann weit über den Schmelzpunkt erhitzt, und nun der Heizbrenner gelöscht. Es zeigte sich dann Folgendes: Die Tellurkuppe stand in dem Steigrohre zunächst bis 2,55 cm; mit fortschreitender Abkühlung sank dieselbe langsam bis 2,42 cm; um dann rasch bis 2,80 cm anzusteigen, wo sie scheinbar wieder stehen blieb, um bei dem fast momentanen Auskrystallisiren der Masse auf 1,35 cm zu fallen. Weitere Versuche bestätigten dies sonderbare Verhalten des geschmolzenen Tellurs.

g	flüssig min.	flüssig max.	fest	Durchm. des Tellurstiftes
9,84	2,42 cm	2,80 cm	1,35 cm	3,16 mm
20,99	2,95 „	3,55 „	1,65 „	4,11 „
21,42	(3,45) „	3,85 „	1,95 „	4,11 „
21,42	2,63 „	3,15 „	1,20 „	4,11 „

Ich zog es vor, die Calibrirung nachträglich anzustellen, weil ich wegen der allzugrossen Sprödigkeit des Kaliglases (die sich bei der Untersuchung des Zinks ergeben hatte) gewöhnliches Glas anwandte. Eine vorherige Calibrirung der Steigröhre wäre hierbei unsicher gewesen, da bei den hohen Temperaturen eine geringe Deformation nicht ausgeschlossen ist. Um Zweifeln zu begegnen, geschah die Auswerthung der Steigröhren durch Messung des Durchmessers des festen Tellurstiftes, welcher sich nach Abkühlung auf Zimmertemperatur

leicht aus dem Steigrohre herausschälen lässt. Die so erhaltenen Rohrweiten sind in obiger Tabelle als fünfte Reihe beigefügt. Aus der Differenz der Ablesungen der zweiten und dritten Reihe berechnet sich

$$k_\lambda = 0{,}0116;\ 0{,}0120;\ 0{,}0118;\ 0{,}0121 \text{ ccm.}$$

Im Mittel $k_\lambda = 0{,}0119$ ccm.

Berücksichtigt man die Ausdehnung des Tellurstiftes (nach Fizeau), so ergiebt sich der wenig verschiedene wahre Werth des Mittels als

$$k_\lambda = 0{,}0123 \text{ ccm.}$$

Es schien mir wünschenswerth, den eigenthümlichen Verlauf der Ausdehnung des flüssigen Tellurs etwas näher zu untersuchen.

Zu dem Zwecke stellte ich mir ein Thermoelement Platin-Eisen her. In ein 0,3 mm starkes 1,5 cm langes, unten geschlossenes Eisenröhrchen r Fig. 10 wurde ein 2 mm starker 5 cm langer Platinstift p fest eingeschraubt; auf die eiserne Hülle wurde weiter ein konisches, oben 1 cm weites Eisenrohr aufgeschraubt, das mit dem weiten Ende in eine 40 cm lange, 2 cm breite, 3 mm dicke Eisenlamelle l fest eingeschraubt war. An das freie Ende des Platinstiftes war ein 115 cm langer 0,75 mm dicker Platindraht angeschweisst. Die Eisenlamelle schützte den über sie horizontal hinlaufenden Platindraht vor allzu hoher und schwankender Erwärmung, so dass der Widerstand desselben keine grossen Schwankungen während der Versuche zeigen konnte. An das Ende der Eisenlamelle war ein 2 mm starker Eisendraht festgeklemmt, welcher wie der Platindraht zu zwei dicht nebeneinander ausserhalb des Digestoriums befindlichen Klemmschrauben führte; von da führten Kupferdrähte zum Galvanometer.

Die Graduirung erfolgte folgendermaassen. In einem Graphittiegel war Schnellloth geschmolzen; in dieses tauchte das Thermoelement. In das Bad wurden dann Reagenzröhrchen mit kleinen Mengen verschiedener Elemente getaucht. Im Augenblicke des Schmelzens oder Erstarrens wurde der Ausschlag abgelesen. Es ergaben sich folgende Ausschläge:

19—20°	0 mm	0 mm	0 mm
Cd (320°)	167	168	—
Zn (415°)	206	208	204
Te	—	210	206
Sb (460°)	—	230	—

Da die Schmelztemperaturen für Cadmium, Zink und angenähert für Antimon bekannt sind, so lässt sich graphisch die jedem Ausschlage zugehörige Temperatur des Bades bis in die Nähe von 500° finden. Der Schmelzpunkt des verwandten Tellurs lag danach bei 420°, nur wenig höher als der des Zinks (415°), dies zeigte auch folgender Versuch. Ein Reagenzgläschen mit Tellur wurde mitten in ein *Zink*-Bad von 4—5 cm Durchmesser getaucht; wurde nun langsam abkühlen gelassen, so erstarrte das Tellur erst, als das Bad eben begann an den Wänden fest zu werden. Eine wesentliche Ueberkaltung des Tellurs wurde durch Umrühren mit einem dünnen Eisendrahte möglichst vermieden.

Verwendet wurde ein Dilatometer in der bekannten Form mit *zwei* angeschmolzenen gleichweiten Steigrohren. Dasselbe wurde nach Füllung möglichst tief in das bedeutend über den Schmelzpunkt des Tellurs erwärmte Bad getaucht, so dass ich annehmen konnte, dass Tellur und Bad gleiche Temperatur besassen. Die Summen der Standhöhen des Tellurs in den Capillaren betrug 4,08 cm, der zugehörige Galvanometerausschlag 240 mm, woraus sich nach den Vorbestimmungen die Temperatur zu etwa 480° (bis 490°) ergiebt. Wird nun nach mehreren analogen Ablesungen das Bad abgekühlt und dabei ausgehend von 467° das Tellur in den Capillaren vorsichtig und gleichmässig abgekühlt, so wird das gesammte Tellur wärmer als das Bad bleiben, sich aber bis zum Schmelzpunkte in gleichen Zeiten um gleichviel abkühlen.

Es ergaben 11,42 g Tellur folgende Werthe der Summen der Standhöhen bei den so bestimmten Temperaturen.

(Natürlich kann den Temperaturangaben, strenge genommen, kein Werth beigelegt werden; den Zweck des Versuches, die relative Gestalt der Volumencurve näher kennen zu lernen, dürften die folgenden Beobachtungen immerhin erfüllen.)

478°	4,07 cm	446°	4,24 cm
480	4,08	443	4,28
485	4,14	440	4,37
468	4,03	437	4,40
465	3,98	434	4,58
467	4,03	431	4,60
464	4,00	428	4,60
461	4,06	425	4,58
458	4,10	422	4,58
455	4,10	420	4,58
452	4,14	420 flüssig	4,55
449	4,15	420 fest	unter 2,73 cm

Vergleicht man das sonderbare Verhalten des geschmolzenen Tellurs mit dem des geschmolzenen Schwefels, so zeigt sich zwischen beiden eine auffallende Aehnlichkeit.

Da aber beim Schwefel dies eigentümliche Volumenverhalten seinen Grund hat in dem Uebergange des flüssigen Schwefels in den (amorph-) plastischen, so darf man wohl auch für das analoge Verhalten des Tellurs den Grund in der Ueberführung des flüssigen Tellurs in eine dem plastischen Schwefel analoge allotrope Form suchen; es ist dann wahrscheinlich, dass auch das geschmolzene Tellur bei Temperaturen weit über dem Schmelzpunkte wesentlich andere physikalische Eigenschaften besitzt als in dessen Nähe. Zu derartigen Annahmen ist man um so mehr berechtigt, da eine amorphe Modification des Tellurs (ebenso wie bei Schwefel) bei Zimmertemperatur ohnehin schon bekannt ist.

Trägt man, wie es in Fig. 6 geschehen ist, die Summen der Standhöhen zu den zugehörigen Temperaturen als Abscissen auf, so erhält man, falls man die dem flüssigen und der mit „amorphes“ Tellur zu bezeichnenden Modification entsprechenden Stücke der Volumencurve beiderseits bis 450° verlängert (wie es durch die gestrichelten Linien geschehen ist), ohne weiteres die dem Uebergange entsprechende Contraction AB, welche sich ergeben würde, falls man die beiden Modificationen bis 450° rein erhalten könnte. Dabei ist die Annahme nöthig, dass die Ausdehnung des Glases eine einfache stetige Function der Temperatur ist; die Kenntniss derselben ist nicht nöthig; der Abstand AB würde sich nicht wesentlich ändern, selbst wenn sich herausstellen würde, dass bei Berücksichtigung der Glasdilatation der Ausdehnungscoefficient nur ein Minimum besitzt, ohne an irgend einer Stelle negativ zu werden.

1 cm des Tellurstiftes besass bei 20° ein Volumen von 0,0549 ccm. Da der Sprung AB etwa 0,85 cm beträgt, so ergiebt sich als Constante des Ueberganges der beiden flüssigen Modificationen in einander bei 450° etwa — 0,0042.

Denkt man sich nach den einleitenden Betrachtungen das Volumen des Tellurs in seinem Gesammtverlauf dargestellt durch die Gleichung (vgl. Gleichung (7)).

$$\begin{aligned} V_t = V_0 (1 + \alpha t + \ldots) \\ + 0{,}0123 (1 + a_1 (t - 420) + \ldots.) \\ - 0{,}0042 (1 + a_2 (t - 450) + \ldots) \end{aligned}$$

und setzt $t = 420°$, so ergiebt sich

$$\begin{aligned} V_{420} = V_0 (1 + \alpha t + \ldots) \\ + 0{,}0123 - 0{,}0042 (1 - 30 a_2 + \ldots), \end{aligned}$$

d. h. der Volumenunterschied der amorphen und fest-krystallinischen Modificationen beträgt (unter Vernachlässigung der Glieder mit a_2, $b_2, \ldots$) angenähert 0,008 ccm bei 420°.

Da, wie bekannt, das feste krystallinische Tellur, welches beim Erstarren entsteht, bei 20° das specifische Gewicht 6,25 besitzt, das feste amorphe aber 5,928, so folgt hieraus nach Gleichung (2) bei 20° $k_{20} = 0{,}0086$ ccm.

Der Unterschied der Volumina gleicher Gewichtsmengen ist also, falls man das amorphe Tellur mit der zweiten flüssigen Form identificirt, von der Temperatur des Ueberganges nur wenig abhängig. (Aehnlich scheint es ja auch für die entsprechenden Modificationen des Schwefels der Fall zu sein.)

Das specifische Gewicht des verwandten Tellurs fand sich schliesslich zu 6,26 bei 20°.

Schwefel.

Verwendet wurde hier und bei Selen ein Dilatometer mit Füllflüssigkeit. Obgleich monokliner und flüssiger Schwefel in einem bestimmten Volumenverhältnisse zu einander stehen, werden die Versuchsresultate leicht durch Spuren sich bildenden rhombischen Schwefels getrübt, welcher schon in geringen Mengen den Werth der Constanten wesentlich zu gross erscheinen lässt.

Der Schwefel bietet die Möglichkeit, die Aenderung der in Gleichung (5) der Vorbemerkungen mit k_t bezeichneten

Digitized by Google

Grösse innerhalb weiter Temperaturgrenzen direct experimentell zu bestimmen, da sich flüssiger Schwefel bekanntlich sehr leicht überkalten lässt. Ich habe eine ganze Anzahl von Versuchen ausgeführt, ohne jedoch ganz sichere Resultate zu erhalten. Ich beschränke mich daher darauf, nur wenige Zahlen zu geben. Als Minimum für den Werth der Constanten k_t ergaben mehrere Schmelzen

bei	109°	k_t 0,0283
	106	0,0283
	109	0,0279.

Nach Beendigung der weiter unten besprochenen Versuche ergaben die verwendeten 1,527 g (ohne Füllflüssigkeit)

bei 65° k_t 0,0223.

Ich möchte noch die Werthe von k_t hinzufügen, wie sie sich aus meinen früher angestellten Beobachtungen (Wied. Ann. 43. 174) berechnen lassen:

bei	0°	k_t 0,0156
	60	0,0222
	80	0,0244
	100	0,0266
	115	0,0287.

Bekanntlich ist der Uebergang des flüssigen Schwefels in den plastisch-amorphen bei ca. 160° mit einer Ungleichmässigkeit der Ausdehnung verbunden, ähnlich der für Tellur nachgewiesenen. Moitessier hat gezeigt (vgl. Jahresberichte d. Chemie (Will) p. 29. 1866), dass es sogar möglich ist, falls man rasch genug erwärmt, bei 160—180° eine Volumen-*contraction* zu erhalten. Ich habe diesen Versuch wiederholt, um die Uebergangsconstante zu bestimmen. Freilich ist hierbei zu bemerken, dass die Frage, ob die entstehende Modification nur eine sehr stabile Mischung des flüssigen mit rein plastischem Schwefel darstellt, eine offene ist.

Nimmt man das specifische Gewicht des reinen flüssigen Schwefels bei 120° zu 1,80 an und den cubischen Ausdehnungscoefficienten für Glas zu 0,000023, und setzt man schliesslich das specifische Volumen des flüssigen Schwefels bei 120° gleich 1,000, so ergaben 1,523 g Schwefel bei Anwendung der nöthigen Versuchsanordnung (Vermeiden einer Erwärmung auf mehr als

Digitized by Google

130° beim Schmelzen der grossen rhombischen Krystalle und Füllen des Dilatometers, sorgfältiges Auspumpen etc.) folgende Werthe für die specifischen Volumina:

70°	0,975	174°	1,0236	183°	1,0152
80	0,979	179	1,0225	190	1,0176
100	0,989	180	1,0218	193	1,0195
120	1,000	181	1,0155		

Diese Werthe sind in Fig. 7 eingetragen und ergeben die Curve I. Um den Vergleich zu erleichtern, habe ich unter III die früher für sehr langsame Erwärmung erhaltene Curve eingetragen. Man sieht, dass sich über 180° die Curven fast decken. II zeigt die Volumencurve nach Moitessier oder Scichilone, welche den unter gewöhnlichen Verhältnissen zu erhaltenden Verlauf darstellt.

Die Neubestimmung würde, wie ersichtlich, für den Volumenunterschied AB bei 160° fast denselben Werth ergeben wie die früheren Beobachtungen. Es berechnet sich die Uebergangsconstante zu $-0{,}009$.

Aus den Angaben von Kopp u. a. berechnet sich schlieslich für den Uebergang vom rhombischen in monoklinen Schwefel die Constante bei 20° zu 0,028, bei 70° zu 0,031.

Selen.

Ausgegangen wurde bei den Versuchen vom amorphen Selen. Bekanntlich lässt sich diese Modification beim Erwärmen auf 100° bis 200° in zwei andere umwandeln, mit den specifischen Gewichten (bei 20°) von etwa 4,46 bis 4,51 (β-Selen) und 4,76 bis 4,80 (α-Selen), während das des amorphen (γ-Selen) 4,26 bis 4,28 beträgt.

Da die Umwandlungen zum Theil sehr langsam vor sich gehen, so wurde eine nur geringe Quantität (4,63 g) Selen verwendet. Im Dilatometer, eingerichtet wie bei Jod besprochen, diente Paraffinum liquidum als Füllflüssigkeit. 1 cm Steigrohr besass ein Volumen von 0,07414 ccm. Für die Temperaturangaben gilt dasselbe, was bei der Besprechung der Dilatometermethode mit Füllflüssigkeit bemerkt worden ist.

Um unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, möchte ich gleich Folgendes bemerken. Als stabil zeigte sich, wie bekannt, α-Selen bis 200°, und γ-Selen unter 97° und über 220°;

die Ablesungen zwischen 97° und 220° wurden daher bei vorsichtigem Abkühlen vorgenommen. Für den Stand der Paraffinoberfläche für α- und γ-Selen ergaben sich sehr übereinstimmende Werthe, wie sie am Schlusse der Besprechung des Selens zusammengestellt sind. Nennt man die Uebergangsconstante k_t von α- in β-Selen k_1, die von β- in γ-Selen k', so ergab sich danach $k_1 + k' = 0{,}0227$ bei 20°. Aus dem specifischen Gewichte 4,27 für γ-Selen berechnet sich hieraus 4,71 für die entstandene Modification; dieselbe ist also in der That α-Selen.

Zu Täuschungen über das specifische Gewicht der reinen Modificationen könnte leicht der Umstand Anlass geben, dass unterhalb 97° jedes Gemisch von α- und γ-Selen stabil ist, wie folgende Versuche zeigen.

Es wurde γ-Selen mehrmals rasch erwärmt und dann bei ziemlich constanter Temperatur *alle 2 Minuten* der Oberflächenstand notirt. Es ergaben sich folgende Ablesungen:

I.

117°	4,79 cm	145°	4,17 cm
121	4,79	148	3,76
130	4,73	150	3,53
135	4,63	151	3,35
141	4,52	151	3,30
143	4,40	152	3,28

II.

141°	4,92 cm	178°	3,55 cm
161	4,80	178	3,44
171	4,58	178	3,40
174	—	177	3,40
176	3,93		

III.

101°	4,68 cm	120°	3,98 cm
115	4,75	113	3,85
126	4,80	107	3,76
137	4,85	101	3,71
144	4,78	97	3,67
144	4,72	92	3,63
143	4,63	87	3,60
142	4,48	83	3,58
136	4,30	80	3,56
127	4,11	28	3,33

Der dritte Versuch unterscheidet sich nun von den beiden ersten dadurch, dass mitten während der Umwandlung von γ-Selen in α-Selen rasch abgekühlt wurde.

Alle Ablesungen sind in der beigefügten Fig. 8 zu den Curven I, II, III etc. vereinigt. *Der Zeitunterschied* zwischen den Ablesungen zweier Marken derselben Curve *beträgt immer 2 Minuten*; sonst ist die Figur ebenso wie die früheren zu verstehen.

Der dritte Versuch zeigt, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit (welche ja nahezu proportional der Differenz zweier Ablesungen bei gleichbleibender Temperatur ist), bei 100° verschwindet; denn die Oberflächencurve III biegt bei etwa 100° scharf um. 24 Stunden später zeigte sich bei 20° noch immer derselbe Stand; das Gemisch der γ- und α-Modificationen erwies sich also als recht stabil.

Wurde nun erwärmt, so ergaben sich in gleicher Weise die (in der Figur zum Curvenstücke IV verbundenen) Ablesungen:

IV.

84°	3,59 cm	102°	3,63 cm
89	3,64	103	3,62
90	3,64	106	3,61
96	3.65	108	3,59
98	3,64	111	3,55 etc.

Die Reihe bis zur vollständigen Umwandlung in α-Selen mitzutheilen, erscheint überflüssig; es genügt, dass die Curve IV zeigt, dass die *unterhalb* 97° gehemmte Umwandlung sich erst wieder bei erneutem Erwärmen *über* 97° weiter fortsetzt. (Analog zeigte sich auch, dass der Uebergang zwischen β-Selen in α-Selen, welcher ohnehin viel langsamer erfolgt, unter 100° fast aufhörte).

Die Volumencurve für das β-Selen wurde auf folgende Weise gefunden: γ-Selen wurde bis zum Schmelzpunkte erhitzt und so lange gewartet, bis der Oberflächenstand des Paraffins zeigte, dass das Selen fast vollständig geschmolzen war. Hierauf wurde rasch abgekühlt. Es ergaben sich folgende Daten:

V.

214°	5,47 cm	136°	4,36 cm
205	5,39	128	4,26
190	5,00	122	4,20
177	4,69	115	4,16
165	4,55	108	4,10
155	4,47		
145	4,39	20	3,59

Diese Ablesungen sind in der Figur durch die Curve V verbunden. (Ein zweiter ebenso ausgeführter Versuch ergab bei 160° 4,45.)

Wurde wieder erwärmt, so begann bei 100° das β-Selen sich in α-Selen umzusetzen. Es ergab sich:

VI.

93°	4,00 cm	108°	4,00 cm	
101	4,03	112	3,93	etc.
105	—			

bis das ganze Selen umgesetzt war (Curvenstück VI).

Nimmt man wieder das specifische Gewicht des amorphen (γ-)Selens zu 4,27 bei 20° an, so berechnet sich das des entstandenen β-Selens zu 4,46 bei derselben Temperatur.

Um indessen Täuschungen auszuschliessen, wurden folgende Versuche ausgeführt. Es ist bekannt, dass man β-Selen auch bei langsamem Erwärmen von γ-Selen über 100° erhalten kann (analog wie α-Selen). Dieses konnte jedoch nicht ohne weiteres beobachtet werden; dagegen zeigte das Selen bei Umwandlung der γ- in die α-Modification mehrmals ein Verhalten, verschieden von dem, wie es durch die Reihen I und II ersichtlich ist. So ergab sich z. B.:

VII.

83°	4,58 cm	131°	4,24 cm	
92	4,65	132	4,23	
104	4,74	133	4,19	
115	4,62	133	4,15	
128	4,34	131	4,07	etc.
129	4,26			

Die weitere vollständige Umwandlung in α-Selen wurde bei diesem Versuche nicht abgewartet; dieselbe vollzieht sich ziemlich langsam.

Das Curvenstück VII veranschaulicht das Beobachtete.

Die Differenz zweier Ablesungen gibt, wie schon bemerkt, ein relatives Maass für die Umwandlungsgeschwindigkeit. Während nun bei der *directen* Umwandlung von γ- in α-Selen, wie aus den Versuchen I und II ersichtlich ist, die Umwandlungsgeschwindigkeit *einfach* anfangs zu- und am Ende abnimmt, zeigt sich hier ein zweimaliges Anwachsen und Abnehmen, d. h. es gibt eine kurze Zeit *während* des Ueberganges, innerhalb deren *keine* Umwandlung stattfindet. Die Figur zeigt

nun, dass gerade in diesem Augenblicke sich die Curven V und VII schneiden, d. h. dass in diesem Augenblicke das Volumen des Selens gleich dem der β-Modification ist, sodass man annehmen kann, γ-Selen verwandle sich erst in β-Selen; diesem Processe schliesst sich dann sofort der weitere der Umwandlung des entstandenen β-Selens in α-Selen an. (Aehnlich geht monokliner Schwefel in rhombischen über.)

Die letzten Versuche können also als Bestätigung dafür dienen, dass die weiter oben als dem β-Selen zugehörig angesehene Curve nicht etwa nur einem Gemenge von γ- und α-Selen angehört.

Aus allen Versuchen ergeben sich für den Oberflächenstand und die zugehörigen Uebergangsconstanten:

	α-Selen cm	k_1	β-Selen cm	k'	γ-Selen cm
		0,0		0,0	
20°	(2,78	130)	3,59	096	4,19
40	(2,84	—)	3,70	—	4,31
60	(2,91	144)	3,81	101	4,44
80	2,98	—	3,93	—	4,57
100	3,06	168_5	4,05	106	4,71
120	3,14	—	4,17	—	4,85
140	3,23	173	4,31	111	5,00
160	3,32	—	4,45	—	5,16
180	3,42	(189	4,60	115)	5,32
200	3,52	(—	4,76	—)	5,49
220	(3,63	207	4,92	120)	5,67
240					5,86

Alle nicht direct beobachteten Werthe sind eingeklammert; sie ergeben sich aus dem übrigen Verlauf der Volumencurven.

Will man die erhaltenen Werthe der Constanten mit denen für Tellur und Schwefel vergleichen, so ist zu bemerken, dass, wie allgemein angenommen wird, α-Selen dem rhombischen Schwefel, β-Selen dem monoklinen Schwefel und krystallinischen Tellur, γ-Selen dem plastischen Schwefel und amorphen Tellur entspricht. Ein dem eigentlichen flüssigen Schwefel und Tellur entsprechendes Selen hat sich bei den Versuchen nicht gebildet, sodass nach analogen Betrachtungen, wie sie schon bei Tellur angestellt wurden, das bei Selen beobachtete k' angenähert $k_{\lambda_4} + k_{\lambda_5}$ ist. Es ergiebt sich schliesslich folgende Zusammenstellung:

	(r h)	(m o)	(f l)	(p l)
	k_{λ_1}	k_{λ_2}	k_{λ_3}	$k' = k_{\lambda_2} + k_{\lambda_3}$
S	0,031	0,029	−0,009	0,020
Se	0,021	—	—	0,012
Te	—	0,012	−0,004	0,008

Mit Hinweis auf das Schlusskapitel ist zu bemerken, dass nicht nur die Zahlenwerthe k_{λ_2}, welche mit den beobachteten Constanten der übrigen Elemente vergleichbar sein dürften, sondern auch k_{λ_1}, k_{λ_3} und k' mit wachsendem Atomgewichte abnehmen. (Die Gesetzmässigkeit ist so auffallend, dass ich in den Schlussbetrachtungen den Werth $k_{\lambda_2} = 0{,}018$ für Selen glaubte benutzen zu dürfen.)

Bemerkung. Wie im Schlusskapitel angeführt ist, beträgt die Constante für Phosphor 0,019. Entsprechen sich, wie vielfach angenommen wird, gelber Phosphor ($s = 1.83$) und amorphes Arsen ($s = 4{,}71$), sowie rother Phosphor ($s = 2{,}14$) und krystallinisches Arsen ($s = 5{,}7$), so berechnet sich für gewöhnliche Temperaturen $k_{20} = -0{,}079$ und $-0{,}037$, und es ergiebt sich die Tabelle:

P	As	Sb	Bi
− 0,079	− 0,037	—	—
+ 0,019	—	+ 0,002	− 0,0034

Beide Reihen zeigen wieder abnehmende Zahlenwerthe bei zunehmendem Atomgewichte.

Schlusscapitel.

1. Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, ist die in Rede stehende Volumenänderung der Elemente beim Schmelzen bisher nur wenig untersucht worden; nur für die leichter zugänglichen Elemente Schwefel, Phosphor und Jod war die Grösse derselben schon früh bekannt (durch Erman, Kopp, Billet). Dagegen wurde von Anfang an der Versuch gemacht, für eine grössere Elementenzahl wenigstens festzustellen, ob sich dieselben beim Schmelzen ausdehnen oder zusammenziehen, d. h. das Vorzeichen der Constanten zu bestimmen. Ich möchte auf die zahlreichen Untersuchungen dieser Art nicht eingehen.[1])

1) Vgl. Billet, Jahresber. d. Chem. p. 46. 1855; Nasmyth, Jahresber. d. Chem. p. 45, 46. 1857; Niess u. Winckelmann, Wied. Ann. 13. p. 43. 1881.

Digitized by Google

Erst in neuerer Zeit sind durch Mallet, E. Wiedemann, E. Hagen, Vicentini und Omodei u. a. genauere Bestimmungen der *Grösse* der Volumenänderung ausgeführt worden. Soweit die mir bekannt gewordenen Beobachtungen eine Berechnung der Constanten zulassen, ist dieselbe in folgender Zusammenstellung angegeben worden; der grösseren Anschaulichkeit wegen ist in Klammern die Volumenänderung in Procenten des Volumens der festen Form beigefügt.

Phosphor:	$k_\lambda =$ 0,01902 ccm		Kopp[1])
	$k_\lambda =$ 0,0191		A. Leduc[2])
	$k_\lambda =$ 0,01943		Pisati u. Franchis[3])
Mittel	$k_\lambda =$ 0,019	(3,4 %)	
Natrium:	$k_\lambda =$ 0,02623	(2,5 %)	E. Hagen[4])
Schwefel:	$k_\lambda =$ 0,0275	(5,2 %)	Kopp[5])
Kalium:	$(k_\lambda >$ 0,030	(2,6 bis 3,1 %))	E. Hagen[4])
Eisen:	$k_\lambda = -$ 0,0085	(− 5,5 %)	Th. Wrightson[12])
Brom:		(etwa 6 %)	Pierre[6])
Cadmium:	$k_\lambda =$ 0,00565	(4,72 %)	Vicentini u. Omodei[7])
Zinn:	$k_\lambda =$ 0,00389	(2,80 %)	Vicentini u. Omodei[7])
	0,0028	(2,0 %)	E. Wiedemann[8])
Jod:	$k_\lambda =$ 0,0423	(20,4 %)	Billet[9])
Quecksilber:	$k_\lambda =$ 0,00259	(3,67 %)	Mallet[10])
Thallium:	$k_\lambda =$ 0,00376	(4,3 %)	Omodei[11])
Blei:	$k_\lambda =$ 0,00307	(3,39 %)	Vicentini u. Omodei[7])
Wismuth:	$k_\lambda = -$ 0,00342	(− 3,31 %)	Vicentini u. Omodei auf verschied. Wege
	$= -$ 0,00350	(− 3,39 %)	

Einen wenn auch geringen Anhalt für den Werth der Constanten geben weiter die Untersuchungen von Roberts und

1) Kopp, Jahresber. der Chemie (Liebig u. Kopp). p. 42, 43. 1855.
2) A. Leduc, Beibl. **16.** p. 194.
3) Pisati u. Franchis, Ber. der chem. Gesellsch. **8.** p. 70. 1875. (Die Volumenänderung des Phosphors ist ausserdem noch von mehreren Anderen bestimmt worden.)
4) E. Hagen, Verh. der phys. Ges. zu Berlin 1882. Nr. 13. p. 97.
5) Kopp l. c.
6) Pierre, Lieb. Ann. **64.** p. 174.
7) Vicentini u. Omodei, Beibl. **12.** p. 177.
8) E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 233. 1883.
9) Billet, Jahresber. der Chemie p. 46. 1855.
10) Mallet, Beibl. **1.** p. 383.
11) Omodei, Beibl. **16.** p. 67.
12) Th. Wrightson, Beibl. **5.** p. 188 und p. 817.

Digitized by Google

Wrightson, welche das specifische Gewicht einiger Elemente bei 20° und in flüssigem Zustande nahe dem Schmelzpunkte bestimmten. Daraus berechnet sich mit Hülfe der Formeln für die Ausdehnungscoefficienten nach Fizeau und Matthiessen

Zinn	$k_\lambda =$	0,0072 ccm	Zink	$k_\lambda =$	0,0097 ccm
Wismuth	$k_\lambda =$	− 0,0035 „	Silber	$k_\lambda =$	0,0038 „
Blei	$k_\lambda =$	0,0063 „	Kupfer	$k_\lambda =$	0,0001 „

Obgleich unter den ersten vier, mit directen Beobachtungen vergleichbaren Werthen, die für Zinn und Blei von der Wahrheit ziemlich weit abweichen, habe ich doch die Werthe für Cu und Ag in die Betrachtungen des zweiten Schlusscapitels hinübergenommen; ebenso habe ich daselbst die Werthe 0,019 für P, 0,00256 für Hg und − 0,0085 für Fe, für welche ich die Constante nicht bestimmt habe, benutzt.

Für die Beurtheilung der Genauigkeit der einzelnen Bestimmungen der nun folgenden tabellarischen Zusammenstellung meiner Beobachtungsresultate geben die im Vorangehenden mitgetheilten ausführlichen Einzeldarlegungen einen Anhalt. Aus denselben ist auch ersichtlich, weshalb ich die Werthe für Kalium und Selen nur in Klammern aufführe. In der zweiten Reihe ist weiter noch die Ausdehnung in *Procenten* beigefügt, so weit sich dieselben angenähert unter Zuhülfenahme der Angaben für die specifischen Gewichte der Elemente in fester Form beim Schmelzen nach den Angaben Anderer berechnen lassen.

	k_λ	%		k_λ	%
Na	0,0264	2,5	Cd	0,0064	5,2
Al	0,019	4,8	Sn	0,00390	2,8
S	0,0287	5,5	Sb	0,0022	1,4
Ka	(0,030)	2,5	Te	0,0123	—
Zn	0,010	—	J	0,0434	21,1
Se	(0,018)	—	Tl	0,0027	3,1
Br	0,0511	—	Pb	0,0034	3,7
Rb	0,014	—	Bi	− 0,0034	− 3,27

Die Procentangaben für Aluminium und Antimon liessen sich aus meinen Angaben für die specifischen Gewichte dieser Elemente berechnen.

2. Da nach dem Vorangehenden die Volumenänderung beim Schmelzen erst für den dritten Theil aller Elemente bekannt

ist, dürfte es etwas gewagt erscheinen, jetzt schon einige allgemeine Schlüsse ziehen zu wollen. Stellt man jedoch die Elemente nach der bekannten Anordnung von Mendelejew zusammen, so sieht man, dass alle bisherigen Bestimmungen sich auf Elemente der Gruppen Natrium bis Kalium beziehen, dass also für diese Gruppen der Werth der Constanten von einer zu Vergleichen genügenden Anzahl von Elementen bekannt sein dürfte. Natürlich gelten die zu besprechenden Gesetzmässigkeiten zunächst auch nur für diese Hälfte aller Elemente.

	Gruppe des			
Na	0,027	0,000?	0,0038?	—
Mg	—	0,010	0,0064	0,0026
Al	0,019	—	—	0,0027
Si	—	—	0,0039	0,0034
P	0,019	—	0,0022	– 0,0035
S	(0,029)	(0,018)	0,012	—
Cl	—	0,051	0,043	—
K	(0,030)	0,014	—	—

Man sieht, dass der Satz gilt:

„Der Werth der Constanten nimmt (im allgemeinen) innerhalb jeder Gruppe ab mit steigendem Atomgewichte."

Hierbei möchte ich noch auf die Bemerkung über ein analoges Verhalten der übrigen Constanten der Schwefel- und Phosphorgruppe, welche am Schlusse der Besprechung des Selens gemacht wurde, zurückweisen.

Trägt man weiter, wie es in der Fig. 9 geschehen ist, zu den Atomgewichten als Abscissen die Werthe der Constanten als Ordinaten ein, so entsteht durch Verbindung der Endpunkte der stark gezeichnete Curvenzug. Man sieht, dass der Satz gilt:

„Die Constante ist eine ausgesprochen periodische Function der Atomgewichte; die Periode entspricht den sonst bekannten periodischen Aenderungen der Eigenschaften der Elemente. Die Gestalt der Curve ähnelt auffallend der bekannten Curve für die Atomvolumina."

Will man die Ausdehnung der Elemente in fester Form mit dem Volumensprunge ausgedrückt durch die Constante vergleichen, so müsste man den Ausdehnungscoefficienten auch auf die Gewichtseinheit beziehen. Da aber das specifische

Gewicht auch eine periodische Function der Atomgewichte ist, so müssen sich etwa vorhandene Regelmässigkeiten auch dann zeigen, falls man in die Figur die gewöhnlichen Ausdehnungscoefficienten (d. h. bezogen auf die Volumeneinheit) einträgt. Da dieselben bisher nur für wenig Elemente in der Nähe des Schmelzpunktes bekannt sind, habe ich es vorgezogen, für diesen ersten Vergleich die Ausdehnungscoefficienten bei 0°, wie sie von Fizeau und andern bestimmt worden sind, einzutragen. Die schwach gezeichneten Curvenstücke verbinden die den tausendfachen Werthen entsprechenden Punkte.

Vergleicht man die Curve der Ausdehnungsconstanten mit der neu entstandenen für die Ausdehnungscoefficienten, so sieht man, dass sich dieselben in so hohem Grade ähneln, dass ich wohl — als Hauptergebniss meiner Arbeit — den Satz aussprechen darf:

„Der Ausdehnungscoefficient der Elemente in fester Form und ihre Volumenänderung beim Schmelzen stehen in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnisse zu einander."

Hierfür eine Formel aufzusuchen, oder sonst eingehendere Schlüsse zu ziehen, erscheint mir verfrüht.

Für die vielfache gütige Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Geheimrath Wiedemann meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Digitized by Google

9. *Der Satz vom thermodynamischen Potential beim Gleichgewichte eines heterogenen Systems mit Anwendung auf die Theorie von van der Waals und das Gesetz des Siedepunktes;*

von Eduard Riecke.

(Aus den Nachrichten der Kgl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen. 1894. Nr. 2.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 14. April 1894.)

(Hierzu Taf. II Fig. 3.)

---

1. Verborgene Zustandsgrössen und Potentialgesetz.

Wir denken uns einen Cylinder, der, durch einen beweglichen Kolben geschlossen, in seinem Hohlraum flüssiges Wasser und Wasserdampf enthält. Nehmen wir an, das Innere des Cylinders sei der Beobachtung nicht zugänglich, so sind die einzigen Grössen, welche den Gegenstand der Messung bilden können, Volumen, Druck und Temperatur. Bezeichnen wir die Energie des in dem Cylinder abgeschlossenen Systems mit ε, so wird ε geändert, wenn wir dem System Wärme zuführen, oder wenn von ihm eine Arbeit geleistet wird, und zwar ist nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie der Zuwachs der Energie gleich der zugeführten Wärme vermindert um die geleistete Arbeit:

$$d\varepsilon = \mathfrak{A}\, d\,\Omega - p\, dv. \tag{1}$$

Nun hat aber das betrachtete System die Eigenthümlichkeit, dass mit jeder äusseren, sichtbaren Zustandsänderung eine innere, verborgene Aenderung verbunden ist, die in dem Uebergang einer gewissen Wassermenge aus einer Phase in eine andere besteht. Der Zustand unseres Systems ist also durch die Angabe von Volumen, Druck und Temperatur nicht vollständig beschrieben, sondern zu diesen äusseren kommen noch gewisse *innere oder verborgene Zustandsgrössen* hinzu. Diese sind in unserem Falle die zu irgend einer Zeit vorhandenen Mengen von flüssigem Wasser und Wasserdampf m_1 und m_2. Wenn nun die Menge des flüssigen Wassers vermehrt

wird um dm_1, so wird die Energie der flüssigen Phase eine Zunahme erleiden, die wir gleich $\mu_1 dm_1$ setzen; hier ist μ_1 jene Function der Zustandsgrössen, die von Gibbs als *Potential* der flüssigen Phase bezeichnet wurde. Ebenso bedingt eine Vermehrung der Dampfmenge um dm_2 einen Energiezuwachs vom Betrage $\mu_2 dm_2$, wenn μ_2 das Potential der gasförmigen Phase. Wenn wir nun auf die verborgenen Energieänderungen Rücksicht nehmen, so erscheint Gleichung (1) als unvollständig und muss ersetzt werden durch:

$$d\varepsilon = \mathfrak{A}\, d\Omega - p\, dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2. \tag{2}$$

Beide Gleichungen sind aber eine Folge des Energieprincips, sie müssen nebeneinander bestehen, und dieses ist nur möglich, wenn

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = 0. \tag{3}$$

Es ergiebt sich somit der Satz:

Wenn ein System mit verborgenen Zustandsgrössen im Gleichgewicht sich befindet, so müssen die mit einer Aenderung des äusseren Zustandes verbundenen inneren Energieänderungen sich wechselseitig compensiren.

Man überzeugt sich leicht, dass der Satz für jede beliebige Zahl von inneren Zustandsgrössen richtig ist.

In dem von uns betrachteten Falle sind die Aenderungen der inneren Zustandsgrössen an die Bedingung $dm_1 + dm_2 = 0$ gebunden, da die ganze Menge des Wassers dieselbe bleiben muss. Es ergiebt sich somit:

$$\mu_1 = \mu_2. \tag{4}$$

Zwei verschiedene Phasen eines Körpers sind im Gleichgewicht, wenn ihre Potentiale gleich sind.

2. Die Phasenregel von Gibbs.

Haben wir ein System, welches aus p heterogenen Phasen d. h. aus p Theilen besteht, von denen jeder in sich chemisch und physikalisch homogen ist, und welches n verschiedene chemische Componenten enthält, so können wir als verborgene Zustandsgrössen die Mengen einführen, welche von jeder Componente in jeder Phase enthalten sind; wir haben dann np solcher Grössen. Bezeichnen wir durch m_k^i die Menge der

Componente i ($i = 1$ bis n) in der Phase k ($k = 1$ bis p), so ist die Bedingung für das Gleichgewicht des Systems:

$$\sum_1^n{}_i \sum_1^p{}_k \mu_k^i \, d m_k^i = 0. \tag{5}$$

Hier sind die μ Functionen der Zustandsgrössen, μ_k^i das Potential der Componente i in der Phase k. Zu der Gleichung (5) kommen noch die n Bedingungen für die Constanz der Massen:

$$\sum_k d m_k^i = 0. \tag{6}$$

Somit ist, wenn λ^i ein für die einzelne chemische Componente constanter Factor

$$\sum_1^n{}_i \sum_1^p{}_k (\mu_k^i - \lambda^i) \, d m_k^i = 0$$

und daher

$$\mu_k^i = \lambda^i. \tag{7}$$

Im Gleichgewichtszustande hat das Potential einer chemischen Componente in allen Phasen denselben Werth.

Bei p Phasen ergeben sich für jede chemische Componente $p - 1$ Gleichungen zwischen ihren Potentialen. Bei n Componenten ist die Gesammtzahl der Gleichungen $n(p-1)$. Die einzelnen Phasen sind bestimmt einerseits durch die allen gemeinsamen Werthe von Druck und Temperatur, andererseits durch die Verhältnisse $m_k^1 = m_k^2 = \ldots m_k^n$, in welchen die chemischen Componenten an ihrer Zusammensetzung betheiligt sind, im ganzen also durch $2 + p(n - 1)$ Veränderliche. Diese sind vollständig bestimmt, wenn ihre Zahl ebenso gross wie die Zahl der Gleichungen, d. h. wenn $2 + p(n - 1) = n(p - 1)$ oder $p = n + 2$. Die Maximalzahl der Phasen, welche nebeneinander im Gleichgewicht bestehen können, ist somit um 2 grösser als die Zahl der chemischen Componenten: die bekannte Phasenregel von Gibbs.

3. Potential und Energie.

Wir kehren nun zurück zu der Energiegleichung in der ausführlicheren Form, wie sie durch (2) für den Fall einer einzigen Componente und zweier Phasen dargestellt ist. Wenn die der einen und anderen Phase entsprechenden Antheile der

Digitized by Google

Energie, der Wärmezufuhr, des Volumens gegeben sind, kann man schreiben:

$$d\varepsilon_1 + d\varepsilon_3 = \mathfrak{A}\, d\,\Omega_1 + \mathfrak{A}\, d\,\Omega_2 - p\, d\, v_1 - p\, d\, v_2 + \mu_1\, d\, m_1 + \mu_2\, d\, m_2,$$

oder wenn wir mit η_1 und η_2 die Entropien bezeichnen

$$d\varepsilon_1 + d\varepsilon_2 = \mathfrak{A}\, T d\,\eta_1 - p\, d\, v_1 + \mu_1\, d\, m_1 + \mathfrak{A}\, T d\,\eta_2 - p\, d\, e_2 + \mu_2\, d\, m_2.$$

Da nun ε_1 nur abhängt von η_1, v_1, m_1 und ebenso ε_2 nur von η_2, v_2, m_2, so ergiebt sich:

$$(8) \qquad \begin{cases} d\,\varepsilon_1 = \mathfrak{A}\, T d\,\eta_1 - p\, d\, v_1 + \mu_1\, d\, m_1 \\ d\,\varepsilon_2 = \mathfrak{A}\, T d\,\eta_2 - p\, d\, v_2 + \mu_2\, d\, m_2 \end{cases}$$

und somit

$$(9) \qquad \mu_1 = \frac{\partial\,\varepsilon_1}{\partial\, m_1}, \qquad \mu_2 = \frac{\partial\,\varepsilon_2}{\partial\, m_2}.$$

Wenn also die Energie einer Phase als Function ihrer Entropie, ihres Volumens und ihrer Masse gegeben ist, so wird ihr thermodynamisches Potential gleich dem partiellen Differentialquotienten der Energie nach der Masse.

Für die Bildung der Energiefunction ist die folgende Bemerkung von Wichtigkeit. Wenn Masse, Volumen und Entropie nach einem und demselben Verhältniss vergrössert werden, so wächst auch die Energie nach diesem. Sie muss also eine homogene, lineare Function der Entropie, des Volumens und der Masse sein. Soweit zu der Bildung der Energiefunction Integrationen nöthig sind, müssen die Constanten so bestimmt werden, dass sie jener Bedingung genügen.

Wir gehen über zu dem allgemeinen Falle eines aus p Phasen mit n Componenten bestehenden Systems, dessen Energiegleichung ist:

$$d\,\varepsilon = \mathfrak{A}\, T d\,\eta - p\, d\, v + \sum_1^n{}_i \sum_1^p{}_k \mu_k^i\, d\, m_k^i.$$

Bezeichnen wir durch $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_p$ die Energien der einzelnen Phasen, so ergiebt sich allgemein für die Phase k

$$(11) \qquad \mu_k^{(1)} = \frac{\partial\,\varepsilon_k}{\partial\, m_k^1}, \qquad \mu_k^{(2)} = \frac{\partial\,\varepsilon_k}{\partial\, m_k^2}, \qquad \ldots \mu_k^{(n)} = \frac{\partial\,\varepsilon_k}{\partial\, m_k^n}.$$

Die Potentiale sind somit auch in diesem Falle als die partiellen Differentialquotienten der Energie nach den Massen der Componenten definirt.

Die Wahl des Namens „Potential“ für die Functionen μ wird gerechtfertigt durch die folgende Analogie. Der Zustand einer beliebigen Phase sei gegeben durch Entropie, Volumen und die Mengen der einzelnen in ihr enthaltenen Componenten; wenn wir alle diese Zustandsgrössen mit Ausnahme der Menge m^i einer einzigen Componente unverändert erhalten, so tritt eine Vermehrung der Energie ein, welche gegeben ist durch

$$\mu^i \, d\, m^i.$$

Es muss also eine Arbeit von diesem Betrage geleistet werden. Durch den analogen Ausdruck $v\, d\, e$ wird die Arbeit bestimmt, welche nöthig ist, um einem zu dem Potential v geladenen Conductor die Electricitätsmenge $d\, e$ zuzuführen.

Bei den vorliegenden Betrachtungen ist vorausgesetzt, dass an den Grenzflächen der verschiedenen Phasen keine besonderen Energieänderungen auftreten, d. h. es ist keine Rücksicht auf die von den Capillarspannungen herrührende Energie genommen. Die allgemeine Energiegleichung mit Einschluss der von Capillarität und Schwere herrührenden Theile ist von Gibbs in seiner grundlegenden Abhandlung aufgestellt und discutirt worden.

4. Das Potential einer festen chemischen Verbindung und die Gleichung der Dissociation.

Wir betrachten endlich noch den Fall, dass eine Phase ganz oder zum Theil aus einer festen und nicht dissociirten chemischen Verbindung zweier oder mehrerer Componenten besteht. Beschränken wir uns der Einfachheit halber auf die Annahme, dass in der Phase 1 die Componenten 1 und 2 chemisch verbunden sind, sodass $m_1^{(1)} : m_1^{(2)} = \alpha : \beta$, so gelten die Gleichungen:

$$\sum_1^p \mu_k^{(1)} \, d\, m_k^{(1)} + \sum_1^p \mu_k^{(2)} \, d\, m_k^{(2)} = 0$$

$$\sum d\, m_k^{(1)} = 0 \qquad \sum d\, m_k^{(2)} = 0$$

$$\frac{d\, m_1^{(1)}}{\alpha} - \frac{d\, m_1^{(2)}}{\beta} = 0,$$

woraus, wenn $\lambda^{(1)}$, $\lambda^{(2)}$ und $\varkappa$ drei unbekannte Factoren sind,

$$\mu_1^{(1)} - \lambda^{(1)} - \frac{\varkappa}{\alpha} = 0, \quad \mu_2^{(1)} = \mu_3^{(1)} = \ldots = \mu_p^{(1)} = \lambda^{(1)}$$

$$\mu_1^{(2)} - \lambda^{(2)} + \frac{\varkappa}{\beta} = 0, \quad \mu_2^{(2)} = \mu_3^{(2)} = \ldots = \mu_p^{(2)} = \lambda^{(2)}$$

und nach Elimination von $\varkappa$

$$\alpha\,\mu_1^{(1)} + \beta\,\mu_1^{(2)} = \alpha\,\lambda^{(1)} + \beta\,\lambda^{(2)}.$$

Die Potentiale $\mu_1^{(1)}$ und $\mu_1^{(2)}$, welche den Componenten der chemischen Verbindung zukommen, können somit nicht einzeln bestimmt werden, sondern nur in der linearen Verbindung $\alpha\,\mu_1^{(1)} + \beta\,\mu_1^{(2)}$. Setzen wir diese gleich $(\alpha + \beta)\,\mu_1$, so ist μ_1 nichts anderes als das Potential des homogenen bei der chemischen Verbindung entstehenden Körpers K. Zunächst ist nämlich der Energiezuwachs, welcher den Aenderungen $d\,m_1^{(1)}$ und $d\,m_1^{(2)}$ der Componenten entspricht:

$$d\,\varepsilon = \mu_1^{(1)}\,d\,m_1^{(1)} + \mu_1^{(2)}\,d\,m_1^{(2)}.$$

Setzen wir den ganzen Zuwachs der Masse des Körpers K

$$d\,m_1^{(1)} + d\,m_1^{(2)} = d\,m_1,$$

so ist:

$$d\,m_1^{(1)} = \frac{\alpha}{\alpha+\beta}\,d\,m_1, \quad d\,m_1^{(2)} = \frac{\beta}{\alpha+\beta}\,d\,m_1,$$

somit

$$d\,\varepsilon = \left(\frac{\alpha}{\alpha+\beta}\,\mu_1^{(1)} + \frac{\beta}{\alpha+\beta}\,\mu_1^{(2)}\right) d\,m_1 = \mu_1\,d\,m_1,$$

womit die Richtigkeit der Bemerkung bewiesen ist. Zur Bestimmung des Potentials μ_1 ergiebt sich jetzt die Gleichung

$$(\alpha + \beta)\,\mu_1 = \alpha\,\lambda^{(1)} + \beta\,\lambda^{(2)}.$$

Diese ist keine andere als die Dissociationsgleichung eines in zwei Bestandtheile sich spaltenden Körpers und die von uns angestellte Betrachtung führt daher hinüber zu der Theorie der Dissociationserscheinungen. [1])

---

1) Vgl. auch Riecke, „Ueber stufenweise Dissociation und die Dampfdichte des Schwefels". Gött. Nachr. 1890. p. 360; Zeitschr. f. phys. Chem. **6.** p. 430 und Riecke, „Das thermische Potential verdünnter Lösungen". Gött. Nachr. 1890. p. 437; Zeitschr. f. phys. Chem. **7.** p. 97; Wied. Ann. **42.** p. 483.

Digitized by Google

5. Das Potential in der Theorie von van der Waals.

Es sei eine gewisse Menge eines einfachen Gases gegeben; die Anzahl seiner Molecüle sei N, ihre Masse m; das Volumen v; die Temperatur T, der Druck p; c_v sei die specifische Wärme bei constantem Volumen, R die Constante des Gasgesetzes, $\mathfrak{A}$ das mechanische Aequivalent der Wärme und C, A, b drei weitere Constanten; dann ist die Energie des Gases nach der Theorie von van der Waals

$$\varepsilon = \tfrac{1}{2} N m C - 2\pi N^2 m^2 \frac{A}{v} + \mathfrak{A} N m c_v T, \tag{12}$$

der Druck

$$p = \frac{N m R T}{v - b} - \frac{2\pi N^2 m^2 A}{v^2}. \tag{13}$$

Für den Zuwachs der Energie gilt die Gleichung

$$d\varepsilon = \mathfrak{A} T d\eta - p\, dv, \tag{14}$$

wo η die Entropie.

Substituiren wir hier den Werth von p, so wird:

$$d\varepsilon = \mathfrak{A} T d\eta - \frac{N m R T}{v - b} dv + \frac{2\pi N^2 m^2 A}{v^2} dv.$$

Andererseits ist:

$$d\varepsilon = \mathfrak{A} N m c_v dT + \frac{2\pi N^2 m^2 A}{v^2} dv.$$

Somit

$$\mathfrak{A} d\eta = \frac{N m R}{v - b} dv + \mathfrak{A} N m c_v \frac{dT}{T} \tag{15}$$

und

$$\eta = \frac{1}{\mathfrak{A}} N m R \log \frac{v - b}{N m} + N m c_v \log T. \tag{15'}$$

Bei einer solchen Bestimmung der Integrationsconstanten wird η gleich Null, wenn

$$T \left\{ \frac{v - b}{N m} \right\}^{k-1} = 1,$$

wo $k = c_p / c_v$, gleich dem Verhältniss der specifischen Wärmen und

$$T = \left(\frac{N m}{v - b} \right)^{k-1} e^{\eta / N m c_v}. \tag{16}$$

Substituiren wir diesen Werth in dem Ausdruck der Energie und setzen wir zugleich die Constante C Null, so wird mit $b = N m \beta$

$$\varepsilon = \mathfrak{A} c_v N m \left(\frac{v}{N m} - \beta \right)^{-(k-1)} e^{\eta / c_v N m} - 2\pi A \frac{N^2 m^2}{v}. \tag{17}$$

Die Energie ist damit als eine homogene lineare Function der Entropie η, des Volumens v und der Masse Nm dargestellt. Folglich ist das Potential des Gases:

$$(18)\quad \left\{\begin{aligned} \mu = \frac{\partial \varepsilon}{\partial Nm} &= \left(\mathfrak{A}c + R\frac{v/Nm}{v/Nm-\beta} - \frac{\mathfrak{A}\eta}{Nm}\right)T - 4\pi A\frac{Nm}{v} \\ &= \left\{\mathfrak{A}c_v(1-\log T) + R\left(\frac{v/Nm}{v/Nm-\beta} - \log(v/Nm-\beta)\right)\right\}T \\ &\qquad - 4\pi A\frac{Nm}{v} \\ &= \mathfrak{A}\,c_v\,T(1-\log T) + \frac{pv}{Nm} - RT\log(v/Nm-\beta) - 2\pi A\frac{Nm}{v} \end{aligned}\right.$$

In den vorhergehenden Formeln sollen nun die kritischen Daten des Gases an Stelle der Constanten A und β, bez. b eingeführt werden. Bezeichnen wir Volumen, Druck und Temperatur im kritischen Zustande durch φ_0, π_0 und ϑ_0, so ist:

$$(19)\quad \frac{NmR}{\pi_0\varphi_0} = \frac{8}{3}\frac{1}{\vartheta_0},\quad b = Nm\beta = \tfrac{1}{3}\varphi_0,\quad 2\pi N^2m^2A = 3\pi_0\varphi_0^2.$$

Hiermit ergiebt sich für die Energie

$$(20)\quad \frac{\varepsilon}{NmR\vartheta_0} = \frac{1}{k-1}\cdot\frac{T}{\vartheta_0} - \frac{9}{8}\cdot\frac{\varphi_0}{v},$$

den Druck

$$(21)\quad \frac{p}{\pi_0} = \frac{8}{3}\frac{1}{\frac{v}{\varphi}-\frac{1}{3}}\cdot\frac{T}{\vartheta_0} - 3\frac{\varphi_0^2}{v^2},$$

die Entropie:

$$\frac{\mathfrak{A}\eta}{NmR} = \log\left(\frac{v}{\varphi_0}-\frac{1}{3}\right) + \frac{1}{k-1}\log\frac{T}{\vartheta_0} - \log\frac{8}{3}\frac{\pi_0}{R} + \frac{k}{k-1}\log\vartheta_0.$$

Bezeichnen wir die Entropie im kritischen Punkte mit η_0, so ist:

$$(22)\quad \frac{\mathfrak{A}\eta_0}{NmR} = \log\frac{2}{3} - \log\frac{8}{3}\frac{\pi_0}{R} + \frac{k}{k-1}\log\vartheta_0$$

und

$$(23)\quad \frac{\mathfrak{A}(\eta-\eta_0)}{NmR} = \log\frac{3}{2}\left(\frac{v}{\varphi_0}-\frac{1}{3}\right) + \frac{1}{k-1}\log\frac{T}{\vartheta_0}.$$

Für das Potential erhalten wir:

$$(24)\quad \begin{cases} \frac{\mu}{R\vartheta_0} = \left(\log\frac{8}{3}\frac{\pi_0}{R} - \frac{k}{k-1}\log\vartheta_0\right)\frac{T}{\vartheta_0} + \frac{1}{k-1}\left(1-\log\frac{T}{\vartheta_0}\right)\frac{T}{\vartheta_0} \\ \qquad + \left\{\frac{\frac{v}{\varphi_0}}{\frac{v}{\varphi_0}-\frac{1}{3}} - \log\left(\frac{v}{\varphi_0}-\frac{1}{3}\right)\right\}\frac{T}{\vartheta_0} - \frac{9}{4}\frac{\varphi_0}{v} \end{cases}$$

oder mit Benutzung von (21):

$$(24')\quad \begin{cases} \frac{\mu}{R\vartheta_0} = \left(\log\frac{8}{3}\frac{\pi_0}{R} - \frac{k}{k-1}\log\vartheta_0\right)\frac{T}{\vartheta_0} + \frac{1}{k-1}\left(1-\log\frac{T}{\vartheta_0}\right)\frac{T}{\vartheta_0} \\ \qquad + \frac{3}{8}\frac{pv}{\pi_0\varphi_0} - \log\left(\frac{v}{\varphi_0}-\frac{1}{3}\right)\frac{T}{\vartheta_0} - \frac{9}{8}\frac{\varphi_0}{v}. \end{cases}$$

Im kritischen Punkt ist der Werth des Potentials

$$(25)\qquad \frac{\mu_0}{R\vartheta_0} = \log\frac{8}{3}\frac{\pi_0}{R} - \frac{k}{k-1}\log\vartheta_0 + \frac{1}{k-1} + \log\frac{3}{2} - \frac{3}{4}.$$

Benutzen wir endlich die kritischen Daten noch zu der Umformung von Gleichung (17), so ergiebt sich:

$$(26)\qquad \frac{\varepsilon}{\mathfrak{N}mR\vartheta_0} = \frac{1}{k-1}\left\{\frac{3}{2}\left(\frac{v}{\varphi_0}-\frac{1}{3}\right)\right\}^{-(k-1)} e^{\frac{\eta-\eta_0}{\mathfrak{N}me_v}} - \frac{9}{8}\frac{\varphi_0}{v}.$$

6. Einführung der reducirten Zustandsgrössen.

In den Gleichungen (21) und (22) drücken wir Volumen, Temperatur und Druck in Theilen der kritischen Werthe aus, indem wir die neuen Veränderlichen

$$\varphi = \frac{v}{\varphi_0}, \quad \vartheta = \frac{T}{\vartheta_0}, \quad \pi = \frac{p}{\pi_0}$$

einführen, die sogenannten reducirten Zustandsgrössen. Wir erhalten dann:

$$(27)\qquad \pi = \frac{8}{3}\frac{\vartheta}{\vartheta-\frac{1}{3}} - \frac{3}{\varphi^2}$$

und

$$\frac{\mu}{R\vartheta_0} = \left(\log\frac{8}{3}\frac{\pi_0}{R} - \frac{k}{k-1}\log\vartheta_0\right)\vartheta + \frac{1}{k-1}(1-\log\vartheta)\vartheta + \left\{\frac{\varphi}{\varphi-\frac{1}{3}} - \log\left(\varphi-\frac{1}{3}\right)\right\}\vartheta - \frac{9}{4}\cdot\frac{1}{\varphi}.$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$(28)\qquad \mathfrak{T} = \left(\log\frac{8}{3}\frac{\pi_0}{R} - \frac{k}{k-1}\log\vartheta_0\right)\vartheta + \frac{1}{k-1}(1-\log\vartheta)\vartheta,$$

Digitized by Google

so ergiebt sich:

$$(29) \qquad \frac{\mu}{R\vartheta_0} - \mathfrak{T} = \left\{ \frac{\varphi}{\varphi - \frac{1}{3}} - \log\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) \right\} \vartheta - \frac{9}{4\varphi}.$$

Hier ist $\mathfrak{T}$ eine Function der reducirten Temperatur, deren Coefficienten von den individuellen Constanten des Gases abhängen. Die Gleichungen (27) und (29) haben die Eigenschaft, dass ihre rechten Seiten nur die reducirten Variabelen, gar keine individuellen Constanten der Stoffe mehr enthalten. Der reducirte Druck und die Grösse $(\mu/R\vartheta_0) - \mathfrak{T}$ werden somit bei allen Gasen durch dieselbe Function des reducirten Volumens und der reducirten Temperatur gegeben. Dasselbe gilt für alle isothermen Aenderungen der Energie und Entropie, wenn als Einheit der ersteren das Product $Nm R\vartheta_0$, der letzteren das Product $Nm R/\mathfrak{A}$ benutzt wird. Endlich ergiebt sich derselbe Satz auch für die Verdampfungswärme, wenn als Wärmeeinheit das Product $Nm R\vartheta_0/\mathfrak{A}$ genommen wird. Dies ist zuerst von Nernst in seiner theoretischen Chemie p. 204 bemerkt worden.

7. Die Grenzcurve des Gebietes, in dem Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht sich befinden.

Wir ertheilen der Temperatur einen bestimmten unveränderlichen Werth und lassen das Volumen φ variiren. Gleichung (27) gibt uns die den verschiedenen Werthen von φ entsprechenden Drucke π, Gleichung (29) die zugehörigen Werthe von $(\mu/R\vartheta_0) - \mathfrak{T}$. Das Volumen φ tragen wir auf einer horizontalen Axe als Abscisse ab, die Werthe von π und von $(\mu/R\vartheta_0) - \mathfrak{T}$ senkrecht dazu als Ordinaten; wir erhalten dann die Curven C_π und C. Auf der Axe φ nehmen wir zwei Punkte α und β mit den Abscissen φ_1 und φ_2; die ihnen entsprechenden Ordinaten schneiden die Curve C_π in den Punkten A und B, die Curve C in den Punkten **A** und **B**. Innerhalb eines gewissen Gebietes ist es möglich, die Punkte α und β so zu wählen, dass das Viereck $A\,B\,\mathbf{A}\,\mathbf{B}$ ein Rechteck wird. Die Punkte A und B repräsentiren dann zwei Zustände des Körpers, welche gleiche Temperatur $\vartheta_1 = \vartheta_2$ und gleichen Druck $\pi_1 = \pi_2$ besitzen und für welche überdies

Digitized by Google

$$\frac{\mu_1}{R\,\vartheta_0} - \mathfrak{T} = \frac{\mu_2}{R\,\vartheta_0} - \mathfrak{T}, \text{ d. h. } \mu_1 = \mu_2$$

ist. In den beiden Punkten hat die Substanz also auch das gleiche Potential, d. h. die beiden durch A und B dargestellten Zustände bestehen im Gleichgewicht nebeneinander. Die Linie $A\,B$ entspricht dem Uebergang von der flüssigen zu der dampfförmigen Phase bei der Temperatur ϑ, der durch sie bestimmte Druck π ist der reducirte Sättigungsdruck, die Volumina φ_1 und φ_2 werden von der Substanz eingenommen, wenn sie sich entweder ganz im flüssigen oder ganz im gasförmigen Zustande befindet. Construiren wir in derselben Weise die Punkte $A'\,B'$, $A''\,B''$ ... auf den Isothermen ϑ', ϑ'' ..., so erhalten wir eine zusammenhängende, durch den kritischen Punkt hindurchgehende Curve ... $A''\,A'\,A$ ... $B\,B'\,B''$ ...; sie ist die Grenzcurve des Gebietes, in welchem die Substanz gleichzeitig in ihrer flüssigen und ihrer dampfförmigen Phase vorhanden ist. In der beigegebenen Figur geben die stark ausgezogenen Curven den reducirten Druck π in seiner Abhängigkeit von dem Volumen φ für die kritische Temperatur, $\vartheta = 1$, und die reducirten Temperaturen $\varphi = 0{,}9$ und $\varphi = 0{,}7$. Die schwach gezeichneten Curven stellen die Werthe von

$$\mu' = \frac{\mu}{R\,\vartheta_0} - \mathfrak{T}$$

dar. Die Drucke π sind von dem Anfangspunkte 0 nach oben hin abgetragen; die Strecke $00'$ entspricht dem kritischen Druck, d. h. dem Werthe $\pi = 1$. Die negativen Werthe von μ' sind von $0'$ aus nach unten hin abgetragen; es entspricht also die Strecke $0'0$ dem Werthe $\mu' = -1$. Die gestrichelte Curve ist die Grenzcurve des Gebietes, in welchem Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der dampfförmigen Phase besteht. Die mit Kreisen umzogenen Punkte sind die auf den Isothermen $\vartheta = 0{,}9$ und $\vartheta = 0{,}7$ liegenden Punkte A und B, die mit den correspondirenden Punkten **A** und **B** der zugehörenden Potentialcurven ein Rechteck bilden. Die Resultate der für eine Reihe reducirter Temperaturen ausgeführten Construction sind in der folgenden Tabelle enthalten. ϑ bezeichnet die reducirte Temperatur, π den reducirten Sättigungsdruck, φ_l das reducirte Volumen im flüssigen, φ_d das im dampfförmigen Zustande.

ϑ	π	φ_l	φ_d
1	1	1	1
0,95	0,807	0,693	1,78
0,90	0,650	0,602	2,32
0,85	0,507	0,553	3,05
0,80	0,384	0,517	4,14
0,75	0,288	0,489	5,53
0,70	0,199	0,466	7,75
0,65	0,137	0,448	10,90
0,60	0,109	0,432	16,60

Dagegen ergiebt sich aus den Beobachtungen von Young für Fluorbenzol die Zusammenstellung:

ϑ	π	φ_l	φ_d
0,95	0,678	0,570	2,82
0,90	0,472	0,507	4,16
0,85	0,308	0,463	8,12
0,80	0,180	0,435	13,10
0,75	0,115	0,415	23,72
0,70	0,055	0,396	44,0

Die Differenzen zwischen den beobachteten Werthen und den aus der van der Waals'schen Zustandsgleichung abgeleiteten sind überraschend gross. Schon durch die Untersuchung von Amagat wurde die Anschauung nahe gelegt, dass die van der Waals'sche Theorie sich gewissermaassen auf eine ideale Substanz beziehe, die nur in ihrem qualitativen Verhalten den realen Körpern ähnlich ist, während sie in ihren quantitativen Beziehungen weit von ihnen abweicht. Diese Auffassung wird durch das vorhergehende Resultat in schlagender Weise bestätigt. Trotzdem erscheint das Studium der van der Waals'schen Gleichung nicht überflüssig, denn die Kenntniss der Abweichungen, welche die realen Substanzen jenem idealen Falle gegenüber zeigen, enthält einen Leitfaden für die Correction des Gesetzes, wie sie in verschiedener Weise durch Clausius und Amagat angebahnt worden ist.

8. Bemerkung über labile Zustände.

Bei einem heterogenen System, dessen Phasen sich im Gleichgewicht befinden, erscheint der Potentialsatz als eine einfache Erweiterung des Energieprincipes. Die Einführung der Entropie wird erst nothwendig, wenn man den analytischen Ausdruck des Potentials aufstellen will. Die Behandlung labiler Systeme dagegen erfordert von vornherein die Ein-

Digitized by Google

führung einer weiteren Annahme, die in der einen oder anderen Weise auf das Princip von der Vermehrung der Entropie zurückkommen wird. Lassen wir in unserer Figur den Zustand des Dampfes auf der Isotherme $\vartheta = 0{,}9$ über B hinausrücken bis zu einem Punkte D, so erhalten wir Dampf, dessen Druck grösser ist als der Sättigungsdruck. Bringen wir diesen in Berührung mit flüssigem Wasser, dessen Zustand durch den über A in gleicher Höhe mit D liegenden Punkt C dargestellt wird, so haben wir ein labiles System.

Bei gleichbleibender Energie verändert sich dieses so, dass die Entropie wächst. Wird das Volumen constant erhalten, so ergiebt sich die Gleichung

$$T d\eta + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = 0.$$

Da $d\eta$ positiv ist, so muss

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 < 0$$

sein. Man kann ebenso die Entropie constant lassen; dann muss dem System Wärme entzogen werden, die Energie sinkt und es ist wieder

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = d\varepsilon = nlg.$$

Wenn dm_1 negativ ist, so muss $\mu_1 > \mu_2$ sein; der Uebergang der Substanz geschieht von der Phase mit grösserem Potential zu der mit kleinerem, sodass auch in dieser Beziehung die Analogie mit dem Verhalten der Electricität bestehen bleibt.

10. *Die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels durch Electrolyte; von Harry C. Jones.*

Bestimmungen der Erniedrigung des Gefrierpunktes eines Lösungsmittels durch darin gelöste Substanzen sind kürzlich von Hrn. Loomis[1]) und von mir[2]) selbst ausgeführt worden. Beide Theile haben völlig unabhängig voneinander und nach etwas abweichenden Methoden gearbeitet und wurden für die Mehrzahl der Substanzen verschiedene und in einigen Fällen sogar recht verschiedene Resultate erlangt. Es haben diese Differenzen auch das Interesse des Hrn. F. Kohlrausch gewonnen[3]), der Andeutungen darüber gemacht hat, inwiefern er die Genauigkeit meiner Arbeit beeinträchtigt glaubt.

Die Frage nun, ob mein Thermometer dieselbe Temperatur angenommen hatte wie die Lösung, scheint mir durch Beobachtungsdaten beantwortet. Nehmen wir an, dass bei einer vorgenommenen Ablesung die Lösung wärmer war als die Thermometerkugel (wärmer, da die Temperatur beim Gefrieren stieg), dann müsste die Quecksilbersäule eine Zeit lang steigen. Thatsächlich stieg sie aber nicht in irgend wahrnehmbarem Grade. Bei kleinen Lösungsvolumen wäre es kaum möglich gewesen, genügende Ablesungen zu erhalten wegen der vergleichsweise raschen Abkühlung und Eisausscheidung, durch die die Lösung sich concentrirte und ihre Temperatur sank. War ein Liter Lösung von einer vergleichsweise grossen Luftkammer umgeben, so kühlte es sich sehr langsam ab und liess Zeit zur Temperaturübertragung auf das Thermometer. Dass das Thermometer die gleiche Temperatur wie die umgebende Flüssigkeit erlangte, scheint mir nichts im Wege zu stehen, denn die vorgenommene Prüfung der Thermometerkugel bezüglich ihres Beeinflusstwerdens durch äusseren Druck hat ergeben, dass sie dünnwandiger war, als vermuthet wurde. Also die Thermometerkugel war nicht so sehr viel dicker, als die Kugel des gewöhnlichen Beckmannthermometers, aber viel länger.

Es wurde das Thermometer zu dieser Prüfung durch einen gut schliessenden Kork in ein gewöhnliches Beckmann-Gefrier-

1) Loomis, Ber. **26.** p. 794 und Wied. Ann. **51.** p. 500.

2) Jones, Zeitschr. für phys. Chem. **11.** p. 110 und p. 529; Phil. Mag. (5) **36.** p. 465.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **51.** p. 524.

rohr eingeführt und dasselbe vollständig mit Wasser gefüllt. Das seitliche Rohr war mit einem Kork geschlossen, durch den eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre führte. Auf diese war ein sehr dickwandiger Gummischlauch geschoben, dessen anderes Ende mit einem Quecksilberreservoir verbunden war. Durch Heben und Senken dieses letzteren wurde der Druck auf das Wasser in dem Rohre und folglich auf die Thermometerkugel regulirt. Das Beckmannrohr tauchte in ein grosses Wasserbad, das so nahe wie möglich auf 4° C. erhalten wurde, um merkliche Temperaturänderung durch den Druck zu vermeiden. Es wurde verhältnissmässig starker Druck angewandt, um besser messbare Wirkungen zu erzielen. In jedem Falle wurde das Mittel aus mehreren Messungen genommen.

Druck	Aenderung im Thermometerstand
100 mm Hg	0,016°
150 „ „	0,023°
200 „ „	0,033°

Die Aenderung pro 1 mm Hg würde in den drei Fällen also 0,00016°, 0,00015° und 0,00017° betragen.

Wie ich früher[1]) mitgetheilt habe, betrug nach Auskunft der dem Laboratorium benachbarten meteorologischen Station die mittlere Barometerschwankung zwischen 2 und 8 Uhr Nachm. weniger als 2 mm Hg und der Fehler aus dieser Quelle würde etwas geringer als 0,0003° sein. Es ist dies etwas mehr, als ich vorausgesetzt, aber andererseits viel zu wenig, um irgendwie ernstlich ins Gewicht zu fallen. Soeben habe ich das grosse Thermometer wiederum mit einem in hundertstel Grade getheilten Beckmann'schen verglichen und gefunden, dass es innerhalb der Ablesungsgrenzen richtig ist. Das Thermometer war ursprünglich nach einem kleineren, in der Reichsanstalt in Berlin corrigirten, graduirt und von mir selbst einige Monate nach den ersten Bestimmungen neu calibrirt, wobei irgend eine Veränderung nicht zu entdecken war.

Es scheint mir, dass wenn die *elastische Nachwirkung* irgend welchen Einfluss auf meine Resultate hätte, er doch nicht durch ein Steigen der Quecksilbersäule um 20 cm veranlasst würde, sondern er sich vielmehr aus der Differenz

1) Jones, Zeitschr. für phys. Chem. **12.** p. 654.

in der Höhe der Säule für den Gefrierpunkt des Wassers einerseits, den der untersuchten Lösung andererseits ergäbe, da die Höhe der Säule zwischen der Kugel und dem Gefrierpunkt der Lösung in jedem Falle beiden Messungen gemeinsam ist und wir es hier nur mit der Differenz zu thun haben. Das Sinken der Säule von dem Gefrierpunkt des Wassers stellt sich für einen Electrolyten wie Salzsäure annähernd wie folgt dar:

für	0,001 normal	0,16 cm
„	0,01 „	1,50 „
„	0,1 „	13,00 „

Während nun der physikalische Theil der Untersuchung des Hrn. Loomis mit grosser Sorgfalt ausgeführt wurde, lässt sich, soweit ich urtheilen kann, an seinen chemischen Angaben manches beanstanden. Nehmen wir z. B. die Phosphorsäure, bei der die beiderseitigen Resultate am weitesten differiren. Es ist nicht gesagt, wie die benützte Phosphorsäure dargestellt und was wichtiger ist, wie sie gereinigt wurde. Es fehlt auch die Mittheilung, dass eine vorsichtige Analyse vorgenommen worden war. Die Normalstellung von Lösungen nach dem specifischen Gewicht konnte absolut keinen Aufschluss darüber geben, was für Verunreinigungen zugegen waren, sie sollte keinenfalls als entscheidende Methode der Bestimmung der Lösungsstärke dienen. Ebenso gibt andererseits auch die „Leitfähigkeit" keinen Aufschluss über Verunreinigungen. Es empfiehlt sich immer für die Normalisirung einer Lösung die Anwendung einer chemischen Methode.

Die meinerseits benützte Phosphorsäure wurde im hiesigen Laboratorium aus Phosphor durch Oxydation mit Salpetersäure nach Erdmann's (Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate 3.37) dargestellt und gereinigt. Die Lösung in Wasser war mittels chemischer Methoden festgestellt. Ich finde, dass Arrhenius[1]) ebenfalls die Gefrierpunktserniedrigung einiger Phosphorsäurelösungen bestimmt hat. Meine und Hrn. Loomis' Resultate sind durch näherungsweise Interpolation gewonnen.

Arrhenius		Loomis		Jones	
(Conc. normal)	Mol. Ernied.	(Conc. normal)	Mol. Ernied.	(Conc. normal)	Mol. Ernied.
0,077	2,61	0,077	1,94	0,077	2,52
0,146	2,40	0,146	1,84	0,146	2,31

1) Arrhenius, Zeitschr. für phys. Chem. **2.** p. 491.

Digitized by Google

Es differiren danach meine Resultate und die von Arrhenius um ungefähr 4 Proc., während die Hrn. Loomis' beiderseits um ca. 25 und 23 Proc. differiren.

Wiederum ist, wo es sich um den Zucker handelt, nur berichtet, dass er gehörig umkrystallisirt war, wonach es sehr wünschenswerth zu wissen erscheint, ob der Experimentator sich von der Abwesenheit aller und jeder unorganischen Substanz, insbesondere ferner von der Abwesenheit von Dextrose überzeugt hat. Ich selbst hatte nicht wenig Schwierigkeiten mir Zucker zu verschaffen, der diesen Bedingungen genügte.

Ausgesprochene Differenzen erscheinen wiederum bei jedem der von uns beiden untersuchten Nichtelectrolyten.

Schliesslich gebe ich in der folgenden Tabelle die „Dissociation" berechnet einmal aus den Resultaten von F. Kohlrausch über die Leitfähigkeiten, sodann aus meinen Gefrierpunktsresultaten, endlich aus Hrn. Loomis' Resultaten:

Verbindungen	Conc. g-Mol. Normal	Kohlrausch's Resultate a. d. Leitfähigkeit	Meine Resultate aus Gefrierpunktsernied.	Loomis' Resultate a. Gefrierpunktsernied.
NaCl	0,001	98,0%	98,4%	—
	0,01	93,5	90,5	94,4%
	0,1	84,1	84,1	84,3
$MgSO_4$	0,001	83,4	82,5	—
	0,005	67,7	69,5	—
	0,05	44,9	39,9	26,9
H_2SO_4	0,003	89,8	86,0	—
	0,005	85,4	83,8	—
	0,05	62,3	60,7	59,2
H_3PO_4	0,002	87,8	85,2	—
	0,01	63,5	68,8	22,2

Das erörterte Problem kann noch nicht als definitiv gelöst betrachtet werden, und bin ich selbst gern bereit, in Verbindung mit Hrn. Loomis in jeder möglichen Weise, nach seinen oder Hrn. Kohlrausch's Vorschlägen zur Feststellung der Thatsachen weiter zu bearbeiten.

Leipzig, Phys.-chem. Laboratorium, März 1894.

11. *Ueber die durch einen äusseren Druck verursachte isothermische Aenderung der Spannkraft gesättigten Dampfes; von N. Schiller.*

Es wurde schon von mehreren Forschern die Möglichkeit der Aenderung hervorgehoben, welche die Spannkraft gesättigten Dampfes bei constanter Temperatur entweder durch die Anwesenheit einer gekrümmten Capillaroberfläche oder durch die Wirkung eines electrischen Feldes erleiden könnte.[1]) Im Vorliegenden wird derselbe Gegenstand von einem Gesichtspunkte untersucht, der bis jetzt noch nicht angerührt wurde. Es lässt sich nämlich beweisen, dass die neuen Eigenschaften des gesättigten Dampfes, welche in der Gegenwart einer dampfbildenden Capillaroberfläche oder in einem electrischen Felde zu vermuthen seien, unmittelbar aus den kinematischen Bedingungen herrühren, denen der Ineinanderübergang der Flüssigkeit und des Dampfes unterworfen sein muss. Ausserdem ergiebt es sich als Folge der erwähnten kinematischen Eigenschaften eines aus Flüssigkeit und ihrem Dampf zusammengesetzten mechanischen Systems, dass jeder auf die zwischen Dampf und Flüssigkeit bestehende Trennungsfläche wirkender positiver oder negativer Druck, welchen Ursprungs derselbe auch sein möge, das Gleichgewicht des Systems stören muss,

1) Sir W. Thomson, Phil. Mag. p. 448. Decemb. 1871; Fitzgerald, Phil. Mag. p. 382. Nov. 1879; Blondlot, Journ. de physique (2) **3.** p. 442. 1884; R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **4.** p. 522. 1886; E. Warburg, Wied. Ann. **7.** p. 394. 1886; J. J. Thomson, Application of Dynamics to Physics and Chimistry. Chapt. XI. p. 158. 1888; Galitzine, Wied. Ann. **9.** p. 200. 1888; V. v. Lang, Sitzungsber. d. Wien. Acad. **46.** Heft VIII—IX. p. 899. Octob.-Novemb. 1890; Schukowsky, Arbeiten d. physik. Abth. d. Kaiserl. Gesellsch. von Liebhabern d. Naturwissensch. **6.** p. 3. 1893; Stoletow und Sokolow (russisch). Gelegentlich der „mathematisch-physik. Untersuch. von Prinz B. Golitzin". Gelehrt. Schriften der Mosk. Univ. p. 45. Lief. 11. 1894; N. Schiller (russisch). Zwei Aufsätze gelegentlich der Dissertation von Prinz B. Golitzin und der vertheidigenden Commentarien darüber von Prof. P. Nekrassow. Kiew. Univ.-Nachr. p. 1. 1894. Juni-Juli.

Digitized by Google

welches nun durch eine neue Dampfbildung oder entsprechend durch einen Niederschlag von Dampf wieder hergestellt werden könnte.

Man stelle sich einen Cylinder mit zwei beweglichen gegen seine Axe senkrechten Kolben vor; zwischen den beiden Kolben befinde sich eine Flüssigkeit und ihr gesättigter Dampf. Um das Gleichgewicht der Kolben zu Stande zu bringen, muss man auf jede Flächeneinheit derselben einen der Spannkraft des Dampfes gleichen und entgegengesetzten Druck wirken lassen. Es wird nun vorausgesetzt, dass eine neue auf die Trennungsoberfläche wirkende Kraft entstände, deren auf eine Flächeneinheit bezogene Grösse q sei und deren Richtung mit der in die Flüssigkeit gezogenen Normale zur Trennungsfläche zusammenfalle. Es sei zu untersuchen, ob der entstandene Druck das bestehende Gleichgewicht des betrachteten Systems störe. Zu diesem Zwecke stellen wir uns zwei complementare Drucke $\mathfrak{X}_1$ und $\mathfrak{X}_2$ vor, welche resp. auf jede Flächeneinheit des einen und des anderen Kolben in der Richtung nach innen wirken und dem Drucke q Gleichgewicht halten. Sollten die Werthe von $\mathfrak{X}_1$ und $\mathfrak{X}_2$ aus der Gleichgewichtsbedingung als von Null verschieden sich ergeben, so würden wir zum Schluss kommen, dass die Ruhelage des Systems durch den Druck q gestört wäre. Die Gleichgewichtsbedingung für die Kräfte $\mathfrak{X}_1$, $\mathfrak{X}_2$ und q wird aber aus der Thatsache abgeleitet, dass die Arbeit der einander Gleichgewicht haltenden Kräfte bei allen möglichen Verschiebungen ihrer Angriffspunkte entweder gleich Null oder negativ ausfallen muss. Bezeichnet man die möglichen Verschiebungen der beiden Kolben und der Trennungsebene zwischen Dampf und Flüssigkeit entsprechend mit δx_1, δx_2, δx und rechnet die Richtungen derselben als positiv in den positiven Richtungen der Kräfte $\mathfrak{X}_1$, $\mathfrak{X}_2$ und q, so kommt man zur folgenden Gleichgewichtsbedingung:

$$\mathfrak{X}_1 \delta x_1 + \mathfrak{X}_2 \delta x_2 + q \delta x \leqq 0. \tag{1}$$

Die Verschiebungen δx_1, δx_2, δx sind dadurch mit einander verbunden, dass bei allen möglichen Werthen derselben die Quantität des neugebildeten oder niedergeschlagenen Dampfes der ab- entsprechend zunehmenden Quantität der Flüssigkeit gleich bleiben muss. Bezeichnet man durch s und σ die spe-

cifischen Dampf- und Flüssigkeitsvolumina, so wird die erwähnte Bedingung durch die Gleichung

$$\frac{\delta x + \delta x_1}{\sigma} = \frac{\delta x - \delta x_2}{s}$$

oder

$$(2) \qquad (s - \sigma)\,\delta x + s\,\delta x_1 + \sigma\,\delta x_2 = 0$$

ausgesprochen. Es ist leicht zu ersehen, dass die Gleichung (2) auch den Fall in sich einschliesst, wo die Verschiebungen ohne jegliche Verdampfung vor sich gehen, wobei

$$\delta x + \delta x_1 = 0, \quad \delta x - \delta x_2 = 0, \quad \delta x_1 = -\delta x_2.$$

Addirt man nach der bekannten Regel die mit einem willkürlichen Factor λ multiplicirte Gleichung (2) zu der Bedingung (1) und setzt man nachher die Coefficienten bei den nun als vollkommen willkürlich zu betrachtenden Grössen δx_1, δx_2, δx gleich Null, so erhält man

$$(3) \qquad q + \lambda(s - \sigma) = 0, \quad \mathfrak{X}_1 + \lambda s = 0, \quad \mathfrak{X}_2 + \lambda\sigma = 0,$$

woraus folgt:

$$(4) \qquad \mathfrak{X}_1 = q\frac{s}{s - \sigma}, \qquad \mathfrak{X}_2 = q\frac{s}{s - \sigma},$$

wobei unter s und σ diejenigen Werthe zu verstehen sind, welche dem Endzustand des hergestellten Gleichgewichts entsprechen.

Wir kommen also zum Schluss, dass das Gleichgewicht unseres Systems durch den Druck q gestört werden muss und dass bestimmte neuangebrachte Kräfte erforderlich sind, um dasselbe wiederherzustellen. Die Nothwendigkeit des Anbringens einer neuen Kraft $\mathfrak{X}_2$ zur Erhaltung des Gleichgewichts des mit dem Dampf in Berührung stehenden Kolben lässt sich dadurch erklären, dass die Spannkraft des Dampfes durch den Druck q um die Grösse $\mathfrak{X}_2$ sich geändert habe. Was aber die Kraft $\mathfrak{X}_1$ betrifft, so wird dieselbe aus zweien zusammengesetzt: aus dem Druck q, welcher durch die Flüssigkeit auf den mit derselben in Berührung stehenden Kolben übertragen wird und aus der auf dieselbe Weise übertragenen neu entstandenen additiven Spannkraft des Dampfes, da, wie aus (3) zu ersehen ist:

$$\mathfrak{X}_1 = \mathfrak{X}_2 + q.$$

Digitized by Google

Das Entstehen der additiven Dampfspannung könnte aber bei constanter Temperatur nur durch eine neue Dampfbildung oder durch einen neuen Dampfniederschlag zu Stande gebracht werden und zwar so, dass, je nachdem der Druck q in die Flüssigkeit oder weg von derselben in den Dampf gerichtet wird, eine neue Flüssigkeitsquantität verdampft oder bez. aus dem Dampf niedergeschlagen werde. Es scheint also, als ob auf die Trennungsfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit wirkende Druck- und Zugkräfte eine Fähigkeit hätten, den Dampf aus der Flüssigkeit in gewisser Proportion herauszudrücken oder bez. in dieselbe hineinzuziehen. Die erwähnte Fähigkeit kann aber jedenfalls nur solange bestehen, inwieweit die kinematische Bedingung (2) durch die genannten Kräfte nicht etwa geändert werde. Das letzte könnte zum Beispiel in dem Falle geschehen, wenn die an die Trennungsfläche angreifenden Kräfte die gegenseitige Verwandlung von Dampf und Flüssigkeit auf irgend eine Weise verhindern und die Ausdehnung des gesättigten Dampfes sowohl seine Compression ohne entsprechende Verdampfung oder bez. Dampfniederschlag gestatten würden. Besteht aber die Bedingung (2) durch den Druck ungeändert fort, so genügt sie vollständig dazu, um isothermische Dampfspannungsänderungen aus Trennungsflächenkräften zu erklären, ohne besondere Voraussetzungen jeglicher Umgestaltungen der Molecülstructur nöthig zu machen. Aendert sich also wirklich die Dampfspannung in der Nähe einer Capillaroberfläche oder in einem electrischen Felde, so wird dies einzig und allein durch die an der Trennungsfläche wirkenden Capillar- oder electrischen Druckkräfte verursacht und könnte ohne diese letzteren nicht zu Stande gebracht werden.

Bezeichnet man also die Hauptkrümmungsradien einer capillaren Trennungsoberfläche mit r und r', die entsprechende Capillaritätsconstante mit T, so findet man die durch den Capillardruck hervorgerufene Dampfspannungsänderung gleich

$$\pm T\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)\frac{\sigma}{s-\sigma}, \tag{5}$$

welche positiv oder negativ zu nehmen ist, je nachdem die Krümmungsradien weg von der Oberfläche in die Flüssigkeit oder in den Dampf gerichtet sind.

Um zu dem Falle eines electrischen Feldes überzugehen, bezeichne man mit K und K' die dielectrischen Constanten des Dampfes und der Flüssigkeit, mit φ die entsprechende Potentialfunction, mit R die Intensität des electrischen Feldes an entsprechender Stelle der Trennungsoberfläche, mit n die in den Dampf gerichtete Normale, mit θ die nur für den Dampf in Betracht kommende von Helmholtz'sche Constante; dann ergiebt sich die Grösse der durch den electrischen Druck verursachten Dampfspannungsänderung gleich:

$$(6) \qquad -\left[R^2\left(\frac{K'-K}{8\pi}+\frac{\theta}{2}\right)-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)^2\frac{(K'-K)^2}{8\pi K'}\right]\frac{\sigma}{s-\sigma}\cdot$$ [1])

Ist die Flüssigkeit leitend, so geht die Grösse (6) in folgende über

$$(7) \qquad -R^2\left(\frac{K}{8\pi}+\frac{\theta}{2}\right)\frac{\sigma}{s-\sigma}\cdot$$

Ausserdem kann auch ein Fall vorkommen, der von anderen Forschern noch nicht in Betracht gezogen wurde und wo bei der fortbestehenden Bedingung (2) eine Dampfspannungsänderung zu erwarten wäre; es ist nämlich der Fall, wo der zu einer neuen Dampfbildung nöthige Druck auf die Trennungsfläche durch ein dem Dampfe beigemischtes Gas ausgeübt würde. Ist der Partialdruck des beigemischten Gases gleich p, so würde nach dem Vorhergesagten eine Vergrösserung der Dampfspannung um

$$\frac{\sigma}{s-\sigma}$$

erfolgen.

Kiew, Juli 1894.

1) Wie es aus den Formeln (15) und (27) der in demselben Bande stehenden Aufsatzes des Verfassers: „Ueber die von der Variation electrostatischer Energie abgeleiteten electrischen ponderomotorischen Kräfte" folgt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Hermann von Helmholtz,

der Altmeister unserer Wissenschaft, weilt nicht mehr unter den Lebenden.

Seinen Namen zu nennen genügt, um die Grösse des Verlustes auszudrücken, welcher die ganze wissenschaftliche Welt und mit ihr die Annalen betroffen hat.

Digitized by Google

1894. ANNALEN № 11.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 53.

1. *Experimentale Untersuchungen über den Ursprung der Reibungselectricität;* *von C. Christiansen.*

§ 1. Einleitung.

Wenn man nach dem Ursprung der Reibungselectricität sucht, liegt es am nächsten, zu erwägen, welche Electricitätsquellen wir überhaupt haben. Ausser der Reibung haben wir Druck und Stoss, diese stehen aber der Reibung so nahe, dass sie uns von keinem Nutzen sein können. Genauer untersucht sind wohl nur die Contactelectricität, Thermoelectricität und Induction. Die letztgenannte Electricitätsquelle lässt sich nicht wohl mit der Reibung vergleichen; die Thermoelectricität ist seinem Ursprunge nach noch sehr dunkel; dagegen ist die Analogie zwischen Reibungs- und Contactelectricität sehr gross.

In der Abhandlung von den electrischen Grenzschichten geht H. von Helmholtz [1]) auch von dieser Analogie aus. Wenn zwei verschiedene Körper sich berühren, entsteht eine Potentialdifferenz $V_1 - V_2$. Die Ladungen der electrischen Schichten, die sich dabei bilden, seien pro Oberflächeneinheit σ und $-\sigma$, ist ihr Abstand voneinander a, dann haben wir $\sigma = (V_1 - V_2)/4\pi a$. Könnten die Körper getrennt werden ohne Entladung, müssten die Oberflächen die Ladungen σ und $-\sigma$ behalten. In der Wirklichkeit findet immer eine wenigstens theilweise Entladung statt, die fast vollständig wird, wenn die betrachteten Körper leitend sind; sind ein oder beide Körper Isolatoren, behalten sie dagegen eine merkbare Ladung.

Um die Consequenzen dieser Auffassung zu zeigen, machen wir den folgenden Versuch. Es sei A (Fig. 1) eine Metall-

1) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 335. 1879.

platte, B eine Metallstange und C ein isolirender Handgriff. Wir überziehen die Platte A mit einem isolirenden Stoffe II, wir können sie z. B. in geschmolzenes Pech oder Colophonium tauchen. D sei eine mit Quecksilber gefüllte Glasschale, das Quecksilber sowohl als die Platte A sind mit den Polen eines Galvanometers E verbunden. Ich benutzte ein Galvanometer von Lord Kelvin mit einem Wiederstand von 6400 Ohm. Durch Entladung von 100 electrostatischen Electricitätseinheiten erhielt ich einen Ausschlag von etwa 1 cm. Wenn nun die Pechfläche in Berührung mit dem Quecksilber gebracht wird, erhalten wir gar keinen Ausschlag am Galvanometer, wird sie aber davon getrennt, erhalten wir einen recht bedeutenden Ausschlag, selbst wenn die Berührungsfläche nur wenige Quadratcentimeter gross ist. Der Strom geht vom Quecksilber durch das Galvanometer zur Metallplatte. Dieser Versuch ist nach v. Helmholtz in folgender Weise aufzufassen. Bei der Berührung erhält das Quecksilber das Potential V_1, das Pech das Potential V_2 in der Berührungsfläche. Nun fliesst ein electrischer Strom durch das Galvanometer, wodurch die Platte A auf das Potential V_1 gebracht wird. Es sei a' die Dicke der Pechbelegung, K die Dielectricitätsconstante des Peches, dann wird die electrische Oberflächendichte σ' an der Berührungsfläche zwischen A und II annäherungsweise gegeben durch

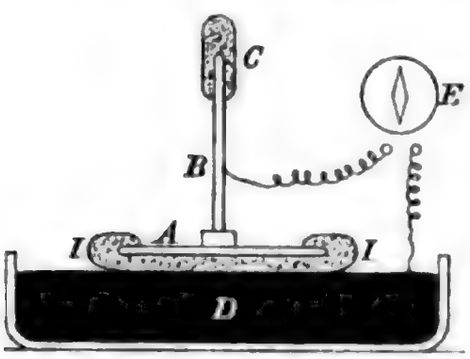


Fig. 1.

$$\sigma' = \frac{K(V_1 - V_2)}{4\pi a'}.$$

Hier ist $V_1 - V_2$ gewiss klein, höchstens einige Volt, a' eine endliche Grösse, σ' ist deshalb nur unbedeutend und deshalb kann der Strom in diesem Falle mit den gewöhnlichen Messapparaten nicht bemerkt werden. Wir können deshalb den Satz aufstellen: *Es entsteht kein electrischer Strom, wenn ein Isolator mit einem Leiter in Berührung gebracht wird.*

Heben wir jetzt die Platte vom Quecksilber ab, wird das Pech negativ electrisch. Wenn keine Wiedervereinigung der

Digitized by Google

getrennten Ladungen stattfände, müsste die Oberflächendichte den Werth

$$\sigma = \frac{V_1 - V_2}{4\pi a}$$

haben. Dann strömte eine entsprechende Electricitätsmenge vom Quecksilber durch das Galvanometer zur Platte A, und die Strömungen bei Berührung und Trennung verhielten sich dann zueinander wie $\sigma' : \sigma$ oder wie $Ka : a'$. In der Wirklichkeit findet eine theilweise Wiedervereinigung statt, das Verhältniss werde deshalb nicht gleich $\sigma' : \sigma$, sondern kann in der Form $\sigma' : \lambda\sigma$ geschrieben werden, indem λ eine gewöhnlich sehr kleine Grösse bedeutet.

Bringen wir jetzt wieder das Pech mit dem Quecksilber in Berührung, so zeigt das Galvanometer wieder einen Ausschlag; der Strom geht jetzt von der Metallplatte durch das Galvanometer zum Quecksilber; dieser Strom ist gewöhnlich bedeutend kleiner als der Trennungsstrom, bei Pech ungefähr ein Drittel des vorigen, in anderen Fällen kann er bis zwei Drittel betragen. Dass er so klein wird, liegt theils in der ableitenden Wirkung der umgebenden Luft, theils in der von der Leidnerflasche bekannten Absorption der Ladung.

Der bei der Berührung entstandene Strom nenne ich im Folgenden den Schliessungsstrom; der bei der Trennung entstandene dagegen den Oeffnungsstrom. Dann ist der erste Schliessungsstrom gleich 0; den ersten Oeffnungsstrom nenne ich Q, den zweiten Schliessungsstrom Q'. Nun haben wir immer wieder den Oeffnungsstrom gleich Q, den Schliessungsstrom gleich Q'; wo Q' kleiner als Q und entgegengesetzt gerichtet ist. Hält man die Pechplatte einen Augenblick über eine Spiritusflamme, so wird der Schliessungsstrom wieder gleich 0. Hält man sie über eine leuchtende Gasflamme, verschwindet sowohl der Schliessungs- als der Oeffnungsstrom, es setzen sich dann Kohlepartikeln auf dem Isolator ab, wodurch dieser leitend wird.

Nach der hier beschriebenen Methode habe ich eine grosse Zahl Versuche angestellt, wobei viele auffallende Wahrnehmungen gemacht wurden. Statt des Galvanometers benutzte ich auch Electroskope, die die Wirkungen sehr deutlich zeigen. Zur Untersuchung des electrischen Zustandes des Iso-

lators lässt sich auch eine Mischung von Mennige und Schwefelblumen in derselben Weise wie bei Untersuchung der Lichtenberg'schen Figuren verwenden. Man findet dann oft, dass der Isolator an einigen Theilen der Oberfläche positiv, an anderen Fällen negativ ist. Hat man ihn mit dem Finger berührt, ist gewöhnlich nach der Oeffnung der berührte Theil positiv, der umgebende negativ electrisch. Doch sind die Resultate, die man mit dem in Fig. 1 dargestellten Apparate erhält, sehr wechselnd, und ich habe deshalb andere Versuchsmethoden angewendet. Namentlich hat die jetzt zu beschreibende sich sehr gut bewährt, sie ist besonders darauf berechnet, den Einfluss der umgebenden Atmosphäre zu beobachten.

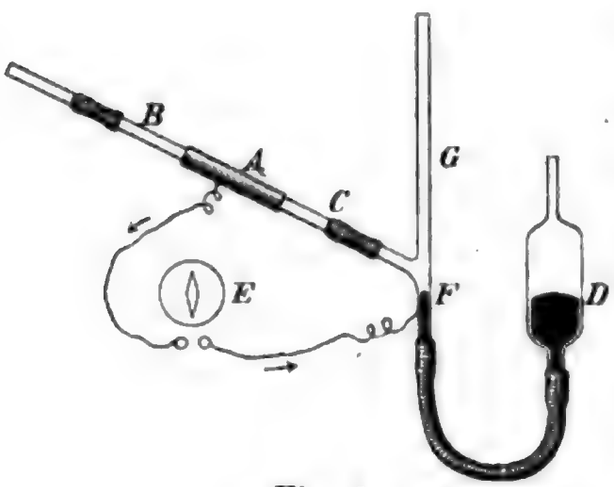


Fig. 2.

Der Apparat ist in Fig. 2 dargestellt. *B C* ist ein Glasrohr, 10 bis 15 cm lang, innerer Durchmesser 3 bis 6 mm. Das Rohr wird im Innern mit dem zu untersuchenden Isolator bekleidet, entweder löst man es in einem passenden Lösungsmittel, z. B. Benzol oder Schwefelkohlenstoff, saugt die Lösung in das Rohr hinein und lässt das Lösungsmittel verdampfen, oder man schmilzt den Isolator und bekleidet die innere Oberfläche des Rohres mit einer dünnen Schicht. Um die Mitte des Rohres wird ein Stanniolstreifen *A* gewickelt, der das Rohr auf eine Länge von 4—6 cm bekleidet. Mittels eines Stückes Kautschukrohr wird *A B* mit dem T-Rohre *F G* verbunden. *D* ist ein Quecksilberbehälter, der mittels eines Kautschukschlauches mit *F* verbunden. In *F* ist ein Platindraht eingeschmolzen, welcher mit dem einem Pole des Galvanometers *E* communicirt. Der andere Pol desselben steht mit dem Stanniolblatt *A* in Verbindung. Mit diesem Apparate lassen die oben beschriebenen Versuche sich offenbar leicht wiederholen. Hebung von *D* bewirkt die Schliessung, Senken desselben die Oeffnung. Ist das Rohr bei *B* offen, so erhalten wir dieselben Resultate wie früher, da die Versuche hier in

Digitized by Google

atmosphärischer Luft geschehen; leiten wir aber ein anderes Gas ein durch *B*, aus durch *G*, so treten zum Theil andere Verhältnisse hervor, von denen im Folgenden Rechenschaft gegeben werden soll.

Die Gleichgewichtslage des Galvanometers entspricht bei allen Versuchen 30 cm an der Scala. Ein Strom vom Stanniolblatt durch das Galvanometer zum Quecksilber bringt einen Ausschlag von grösseren Zahlen hervor. Um Verwechselungen von positiv und negativ zu entgehen, gebe ich im Folgenden unter „Ausschlag" den von mir direct abgelesenen Ausschlag; also bedeutet z. B. 32,2 einen Ausschlag von 2,2. Ist es der Oeffnungsstrom, der diesen Ausschlag hervorbringt, so ist der Isolator positiv electrisch.

§ 2. Versuche mit reinem Quecksilber und Isolatoren.

Bei dem in diesem Paragraphen zu beschreibenden Versuche wurde im Vacuum destillirtes Quecksilber gebraucht. Solches Quecksilber ist noch nicht völlig rein; doch hatte es dieselbe Wirkung, so weit ich ersehen konnte, wie Quecksilber, das nach der von W. Jaeger[1]) angegebenen electrolytischen Methode gereinigt war. Als Isolatoren benutzte ich Pech, Colophonium, Siegellack, Schellack, eingetrocknetes Terpentin, Mastix, Guajakharz, Paraffin, Campher und einige andere. Die Versuche wurden theils in atmosphärischer Luft, theils in Wasserstoff oder Kohlensäure angestellt. Die letztgenannten Gase wurden von Sauerstoff dadurch befreit, dass sie durch eine Verbrennungsröhre geleitet wurden; das Rohr enthielt ein feines Kupfernetz und wurde bis zur Rothglühhitze erwärmt. Die Gase wurden theils durch concentrirte Schwefelsäure, theils durch Phosphorsäure getrocknet. Eine Wirkung des Wasserdampfes konnte ich übrigens nicht mit Sicherheit nachweisen, wenn die Gase nicht damit gesättigt waren; in diesen Fällen bleibt jede electrische Wirkung natürlich aus.

1. *Pech.* In atmosphärischer Luft ist Pech immer negativ electrisch in Berührung mit reinem Quecksilber. Im Wasserstoff, der in gewöhnlicher Weise mit Zink und verdünnter

1) W. Jaeger, Wied. Ann. **48.** p. 219. 1893.

Schwefelsäure dargestellt wird und der somit noch etwas Sauerstoff enthält, ist Pech ebenfalls negativ. Anders verhält es sich, wenn der Wasserstoff in der oben angegebenen Weise von Sauerstoff befreit wird. Wird dann das Glasrohr so stark erwärmt, dass das Pech halbflüssig wird, wodurch anhängender Sauerstoff entfernt wird, so wird das Pech positiv electrisch. Ich führe einige Versuche an.

Der Wasserstoff war von Sauerstoff befreit, das Pech aber nicht erwärmt; der Oeffnungsstrom gab dann die Ausschläge

$$28{,}8,\ 29{,}1;$$

das Pech ist somit negativ electrisch; darauf wurde es erwärmt und im sauerstofffreien Strome erkaltet; nun gab der Oeffnungsstrom die Ausschläge

$$31{,}6,\ 31{,}8,\ 31{,}6;$$

das Pech ist positiv geworden. Nun wurde das Rohr BC vom Kautschukrohre C getrennt und der Wasserstoffstrom unterbrochen; es diffundirte dann in einer Minute atmosphärische Luft in das Rohr hinein; der Oeffnungsstrom gab die Ausschläge

$$29{,}2,\ 28{,}9,\ 29{,}0.$$

Sobald die atmosphärische Luft Zutritt erhält, wird somit das Pech negativ. Dass Sauerstoff hier das wirksame Agens ist, folgt daraus, dass die Versuche nur gelingen, wenn der Wasserstoff völlig von Sauerstoff befreit ist.

2. *Siegellack.* Das innen mit Siegellack bekleidete Glasrohr gab in einem Strome von sauerstofffreiem Wasserstoff für den Oeffnungsstrom die Ausschläge

$$29{,}7,\ 29{,}7.$$

Nun wurde der Lack zum Schmelzen erwärmt; nach der Abkühlung waren die Ausschläge

$$31{,}2,\ 31{,}1;$$

endlich wurde in drei Minuten atmosphärische Luft zugelassen, wie oben; dann war der Ausschlag negativ

$$29{,}1,\ 29{,}3.$$

Siegellack verhielt sich also ganz wie Pech: in sauerstoff-

Digitized by Google

haltigem Wasserstoff wird er positiv electrisch, in sauerstofffreiem positiv electrisch.

3. *Colophonium* in einer Atmosphäre von Wasserstoff, der nicht von Sauerstoff gereinigt war, gab die Ausschläge

$$29{,}7,\ 29{,}0\ \ldots,\ 29{,}1.$$

Jetzt wurde der Wasserstoff durch glühendes Kupfer von Sauerstoff befreit; die Ausschläge waren

$$29{,}7,\ 29{,}65,\ 29{,}9,\ 30{,}0,\ 30{,}1,\ 30{,}15,\ 30{,}2,\ 30{,}25,\ 30{,}4.$$

Das Colophonium wird nach und nach positiv electrisch, indem der Sauerstoff allmählich entfernt wird. Darauf wurde das Rohr eine Minute lang mit der atmosphärischen Luft in Verbindung gebracht; darauf waren die Ausschläge, indem sauerstofffreier Wasserstoff wieder das Rohr durchströmte:

$$29{,}05,\ 29{,}5,\ 29{,}9,\ 30{,}0,$$
$$30{,}1,\ 30{,}15,\ 30{,}2,\ 30{,}25,\ 30{,}4.$$

Auch hier wird bei Anwesenheit von Sauerstoff das Colophonium sogleich negativ electrisch; es wird aber bald wieder positiv. Nur wenn der Sauerstoff fortwährend erneuert wird, bleibt das Colophonium negativ.

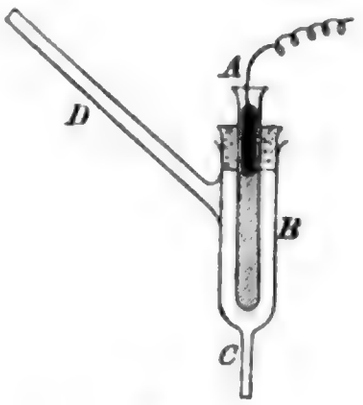


Fig. 3.

4. *Seide.* *A* (Fig. 3) ist ein Reagircylinder mit einem äusseren Durchmesser von 8 mm, welcher in einer Länge von 5 cm von unten mit sogenanntem rohem Seidenzeuge umwickelt war. Er wurde mittels eines Korkes und Siegellack luftdicht im weiterem Rohre *B* befestigt. Durch *C* konnte *B* mit Quecksilber gefüllt werden; durch *D* strömte das Gas hinein. *A* ist mit Quecksilber gefüllt; das ganze wird in dem in Fig. 2 dargestellten Apparate statt des Rohres *BC* angebracht. In atmosphärischer Luft ist Seide immer negativ electrisch in Berührung mit Quecksilber; in sauerstofffreiem Wasserstoff wird sie dagegen positiv, wie man aus den folgenden Ausschlägen ersieht:

$$29{,}2,\ 29{,}6,\ 30{,}2,\ 30{,}4.\ 30{,}7\ \ldots,\ 32{,}3.$$

Nun wurde in einer Minute der atmosphärischen Luft Zutritt gegeben; der Ausschlag war nun 31,0. Nachdem die-

selbe Luft 2 Min. lang Zutritt gehabt hatte, sank der Ausschlag zu 30,2 hinab.

In ähnlicher Weise verhielten sich die meisten der oben genannten Isolatoren; ich füge noch zwei Beispiele hinzu.

5. *Campher* wurde in Alkohol gelöst und das Glasrohr innen mit der Lösung bekleidet. Er wurde in einem Strome von sauerstofffreiem Wasserstoff getrocknet und gab nun die Ausschläge 31,3, 31,4. Nachdem atmosphärische Luft während 2 Min. Zutritt gehabt hatte, sank der Ausschlag im Wasserstoff bis 30,5, 30,4 hinab.

6. *Paraffin* gab mit sauerstofffreiem Wasserstoff die Ausschläge 30,1, 30,2; nach Erwärmung nur 30,05, 30,07. Nach Zutritt der atmosphärischen Luft war der Ausschlag 30,0. Paraffin gibt immer sehr wenig Electricität.

Die hier beschriebenen sowohl, als viele andere Versuche, die ich nicht nöthig finde, hier mitzutheilen, zeigen die verschiedenen Bedeutungen des Sauerstoffes für die Electricitätsentwickelung bei der Berührung zwischen Quecksilber und Isolatoren. Halten wir an der Auffassung von H. von Helmholtz fest, nach welcher die Reibungs- und Contactelectricität wesentlich identisch sind, so begreifen wir jetzt, dass der Körper bei der Reibung mit einem gegebenen Reibzeug bald positiv, bald negativ electrisch werden kann; es kommt darauf an, ob der Sauerstoff bei der Reibung entfernt wird oder nicht. Auch wird es dadurch erklärlich, dass zwei anscheinend identische Körper bei der Reibung verschiedene Electricitäten annehmen können.

Die untersuchten Isolatoren waren alle brennbar, und es ist kaum zu bezweifeln, dass ihre Affinität zu Sauerstoff hier von Bedeutung ist. Es ist wahrscheinlich, dass Sauerstoff an ihrer Oberfläche verdichtet wird. Besonders gilt dies von den harzartigen Körpern; so hat ja Schönbein die Auffassung vertheidigt, dass besonders Terpentinöl den gewöhnlichen Sauerstoff in zwei Atome theilt; der eine geht mit Terpentin in Verbindung, wodurch ein Harz gebildet wird, der andere bleibt gelöst. Durch die vorgehenden Versuche, in Verbindung mit den nachfolgenden, bin ich zur folgenden Auffassung der Sache gelangt. Es ist bekannt, dass Glasröhren, in denen Quecksilber oftmals gehoben und gesenkt wird, nach und nach

unrein werden, es setzt sich unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft ein graues Pulver ab. Es ist dies wohl hauptsächlich eine Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff; diese Verbindung bezeichne ich hier mit HgO, möglicherweise ist es eine andere Verbindung, vielleicht Hg_2O. Ich glaube nun, dass in den hier beschriebenen Versuche in Gegenwart von Sauerstoff diese Verbindung in minimaler Menge gebildet wird, wenn das Quecksilber in Berührung mit den genannten Isolatoren gebracht wird, also bei der Schliessung. Wir haben dann das Schema

$$\text{Quecksilber } \overset{+}{\text{H}}\text{g}\overset{-}{\text{O}}\text{, Pech,}$$

indem in der Verbindung HgO, $\overset{+}{\text{H}}\text{g}$ ein Kation, $\overset{-}{\text{O}}$ ein Anion ist. Bei der Oeffnung trennt sich das Quecksilber vom Pech; das Sauerstoffanion bleibt am letzten hängen, das Quecksilberkation dagegen folgt dem Quecksilber, wir haben dann das Schema:

$$\text{Quecksilber } \overset{+}{\text{H}}\text{g}\text{, } \overset{-}{\text{O}} \text{ Pech.}$$

Hiernach ist also Pech negativ electrisch, weil es mit Sauerstoffanonion bedeckt ist, ebenso rührt die positive Ladung des Quecksilbers von Quecksilberkathion her. Freie Electricität existirt hier ebenso wenig als bei anderen Erregungsarten der Electricität.

Von dem Ursprung der positiven Erregung der Isolatoren in sauerstofffreier Atmosphäre wird später die Rede sein.

§ 3. Versuche mit Zinkamalgam und Isolatoren.

Die Reibkissen der Electrisirmaschine werden mit Zinn- oder Zinkamalgam belegt, dadurch wird die Glasscheibe positiv erregt. Auch Kautschuk und die meisten anderen Isolatoren werden durch Reibung mit diesem Amalgamen gewöhnlich positiv electrisch. Es lag deshalb nahe, die vorgehenden Versuche mit Amalgamen, statt reinem Quecksilber, zu wiederholen. Um gewiss zu sein, dass diese Amalgamen auch rein waren, bereitete ich sie in folgender Weise. Auf das Quecksilber im Behälter *D* (Fig. 2) wurde etwas Zinksulfatlösung gegossen, eine darin getauchte Platinplatte diente als positiver Pol, der in *F* eingeschmolzene Platindraht als negativer Pol

Digitized by Google

für den Strom von 4 Bunsen'schen Elementen. Im Stromkreise wurde ein Widerstand von 8000 oder 1000 Ohm eingesetzt. Folgende Tabelle enthält die Resultate einer Versuchsreihe.

Tabelle I.

Pech und Zinkamalgam.

Wasserstoff		Atm. Luft		Wasserstoff	
Schliessung	Oeffnung	Schliessung	Oeffnung	Schliessung	Oeffnung
		Reines Quecksilber.			
30,0	29,6	30,1	28,6	30,6	28,9
30,2	—	30,7	29,0	30,7	28,6
30,2	29,7	30,65	29,05	30,8	28,6
30,2	29,7	30,5	29,1	30,8	28,6
		Zinkamalgam, 8000 Ohm Widerstand.			
30,2	29,7	30,5	29,15	30,7	28,8
30,2	29,7	30,4	29,1	30,7	28,7
30,2	29,7	30,45	29,0	30,8	28,7
30,15	29,6	30,6	28,9	30,8	29,0
30,2	29,7	30,6	28,8	30,6	29,6
30,2	29,9	30,7	28,7	30,2	29,8
30,0	30,5	30,7	28,7	30,05	29,8
29,7	30,9	30,7	28,7	30,05	29,8
29,5	30,9	30,7	28,8	30,1	29,9
29,4	31,0	30,7	28,7	30,05	30,2
				29,95	30,18
				29,9	30,25
				29,8	30,4
				29,8	30,55
				29,7	30,6
				29,6	30,7
				29,6	30,6
				29,6	30,7
		Zinkamalgam, 1000 Ohm Widerstand.			
29,4	31,05	30,8	28,7		
29,4	31,0	30,75	28,6		
29,4	31,0	30,8	29,2		
		30,5	30,3		
		29,75	30,4		
		29,8	30,3		
		29,9	30,3		
		Reines Quecksilber.			
29,5	29,8	29,85	28,8		
30,15	29,8	30,65	28,85		
30,1	29,8	30,65	29,0		
		30,6	29,05		

Zum Verständniss dieser Tabelle sei folgendes bemerkt. Die ersten Versuche wurden in einer Atmosphäre von Wasser-

Digitized by Google

stoff, die nicht völlig von Sauerstoff befreit war, ausgeführt. Bei der ersten Schliessung ist der Ausschlag mit 30,0 bezeichnet, das heist dass der Ausschlag Null ist. Nach Verlaut einer halben Minute findet die Oeffnung statt, der Ausschlag ist mit 29,6 bezeichnet, also ist der wirkliche Ausschlag $-0{,}4$, das Pech ist somit durch Berührung mit reinem Quecksilber negativ electrisch geworden. Nach Verlauf einer halben Minute findet wieder Schliessung statt, der Ausschlag ist jetzt $+0{,}2$, es rührt von der am Peche haftenden negativen Electricität her, es findet jetzt Entladung des als Leidner Flasche wirkenden Rohres statt. Nach einigen Wiederholungen, die keine weiteren Aenderungen zur Folge haben, wird der electrische Strom durch den Widerstand 8000 Ohm geschlossen. Zink wird dann aus dem Zinksulfat ausgefällt und von Quecksilber aufgenommen, nach Verlauf von etwa 6 Minuten ist das Amalgam so reich an Zink geworden, dass seine Wirkung fühlbar ist, der Ausschlag wechselt Vorzeichen, das Pech wird jetzt positiv electrisch. Weiterer Zusatz von Zink scheint keine wahrnehmbare Wirkung zu haben. Sobald dagegen das Zinkamalgam durch reines Quecksilber ersetzt wird, wird das Pech wieder negativ electrisch, der mit 29,8 bezeichnete Ausschlag entspricht dem wirklichen Ausschlag von $-0{,}2$.

Nun wurden ganz ähnliche Versuche in atmosphärischer Luft ausgeführt; hier dauerte es viel länger und erfordert einen stärkeren Strom um das Pech positiv electrisch zu machen. Reines Quecksilber scheint jetzt in derselben Richtung wie oben zu wirken und noch stärker. Wahrscheinlich wird es von dem Zink unterstützt, das gebildete ZnO wirkt in derselben Weise wie oben HgO (p. 409).

Die dritte Versuchsreihe, in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt, zeigt wohl Analogie mit der ersten, doch hält es jetzt schwerer das Pech positiv zu machen, seine Oberfläche muss deshalb etwas verändert worden sein.

Es ist von einigen Interesse zu wissen, wie viel Zink zu einer gegebenen Menge Quecksilber zu sezten ist, um die Umkehrungen der Electrisirung zu bewirken. Eine obere Grenze dafür ist leicht zu finden. Bei den Versuchen wurden 150 g Quecksilber verwendet. Die vier Bunsenelemente haben die

electromotorische Kraft 7,2 Volt, dagegen wirkt aber die Polarisation in der Zersetzungszelle. Ausser dem Widerstand von 8000 Ohm haben wir noch den Widerstand in den Verbindungsdrähten und der Zinksulfatlösung. Wir erhalten deshalb eine höhere Grenze für die Stromstärke, wenn wir mit einer electromotorischen Kraft von 7 Volt und einem Widerstand von 8000 Ohm rechnen. Da ein Coulomb 0,000 3367 g Zink in der Secunde ausscheidet und die Umkehrung in der ersten Versuchsreihe nach 6 Minuten stattfand, haben wir das Gewicht des ausgeschiedenen Zinkes gleich

$$\frac{7}{8000} \times 0{,}000\,3367 \times 6 \times 60 = 0{,}000\,106 \text{ g}.$$

Ein Gramm Quecksilber enthält somit $0{,}000\,106/150 = 7 \times 10^{-7}$ g Zink. Dies ist, wie man sieht, eine sehr geringe Zinkmenge, was indess zu erwarten war, da solche schwache Amalgame in den galvanischen Combinationen ebenso stark wirken wie die Metalle selbst.

Eine ganz ähnliche Versuchsreihe wurde mit Siegellack ausgeführt; wie Tabelle II zeigt, verhält Siegellack sich in allen Fällen im wesentlichen wie Pech.

Tabelle II.

Siegellack und Zinkamalgam.

Wasserstoff		Atm. Luft		Wasserstoff	
Schliessung	Oeffnung	Schliessung	Oeffnung	Schliessung	Oeffnung
		Reines Queksilber.			
30,0	29,1	30,1	28,4	29,9	28,95
30,2	29,0	30,4	28,6	30,25	29,4
30,3	29,0	30,4	28,6	30,2	28,4
30,3	29,2	30,35	28,7	30,4	28,2
		Zinkamalgam, 8000 Ohm Widerstand.			
30,3	29,1	30,3	28,6	30,5	28,0
30,3	29,2	30,35	28,7	30,6	28,0
30,3	29,1	30,5	28,6	30,5	28,2
30,35	29,0	30,45	28,5	30,6	29,1
30,4	30,5	30,45	28,4	30,3	29,5
30,05	30,3	30,5	28,3	30,1	29,65
29,85	30,3	30,55	28,2	30,1	31,2
29,8	31,1	30,55	28,3	29,7	31,2
29,8	31,05	30,55	28,3	29,6	31,2
29,75	31,1	30,6	28,3	29,6	31,2

Digitized by Google

(Fortsetzung von Tab. II.)

Wasserstoff		Atm. Luft		Wasserstoff	
Schliessung	Oeffnung	Schliessung	Oeffnung	Schliessung	Oeffnung
Reines Quecksilber		Zinkamalgam, 1000 Ohm Widerstand			
29,8	29,0	30,5	28,3		
30,2	29,3	30,6	29,8		
30,15	29,5	30,1	30,8		
30,1	29,5	29,7	31,1		
		29,6	31,1		
		29,6	31,0		
		29,7	30,8		
		29,8	30,7		
		29,8	30,6		
		29,8	30,55		

Hier wird im sauerstoffhaltigen Wasserstoff der Siegellack positiv nach Verlauf von $4^1/_2$ Minuten; bei einem andern Versuche im sauerstofffreiem Wasserstoff ward es positiv nach Verlauf von 3 Minuten. Unter ähnlichen Verhältnissen ward Colophonium positiv nach 6 Minuten, wenn der Widerstand 8000 Ohm betrug, mit 4000 Ohm fand der Umschlag nach 4 Minuten statt.

Da der Umschlag von der negativen zur positiven Electrisirung nach Tab. I und II leichter eintritt, wenn die Versuche in einer Wasserstoffatmosphäre als in atmosphärischer Luft stattfinden, könnte man denken, dass der Sauerstoff hier nur verzögernd wirkt; dem ist aber nicht so und kann es, nach dem, was wir oben vom Verhalten des Quecksilbers im sauerstofffreien Raum gesehen haben, gar nicht sein. Wenn aller Sauerstoff sorgfältigst entfernt ist, werden sowohl mit reinem Quecksilber als mit Zinkamalgam die Isolatoren alle positiv electrisch. Dies zeigte der folgende Versuch. Durch ein mit Pech innen bekleidetes Glasrohr, das durch Erwärmen von Sauerstoff befreit war, strömt sauerstofffreier Wasserstoff, die Ausschläge waren mit reinem Quecksilber

31,3, 31,3.

Nun tauchte ich eine Stange von reinem Zink in Quecksilber; mit dem gebildeten Zinkamalgam erhielt ich die Ausschläge

30,8, 31,1, 31,1.

Darauf ward der Wasserstoffstrom eine Minute unterbrochen

und das eine Ende des Rohres frei in die atmosphärische Luft gehalten. Als wieder reiner Wasserstoff das Rohr durchströmte, erhielt ich mit dem Zinkamalgam die Ausschläge

$$32{,}2,\quad 31{,}4,\quad 30{,}9,\quad 30{,}5,\quad 29{,}9,\quad 29{,}9.$$

Aus diesen und ähnlichen Versuchen schliesse ich, dass sowohl reines Quecksilber, als auch Zinkamalgam die Isolatoren positiv machen, wenn aller Sauerstoff entfernt ist, und zwar wirken beide völlig gleich. Ist dagegen Sauerstoff, selbst in minimaler Menge, vorhanden, so tritt der Unterschied hervor. *Es wird dann mit reinem Quecksilber der Isolator immer negativ electrisch. Mit Zinkamalgam aber wird der Isolator zuerst positiv und zwar stärker als mit reinem Quecksilber, nachher wird er negativ electrisch.*

Ich erkläre mir dies folgendermaassen: Zinkamalgam oxydirt sich bekanntlich sehr leicht; wenn etwas Sauerstoff anwesend ist, haben wir, indem ich gewöhnlichen Sauerstoff als eine Verbindung $\overset{-}{\mathrm{O}}\overset{+}{\mathrm{O}}$ betrachte, das Schema

$$\text{Zinkamalgam } \overset{-}{\mathrm{Zn}}\overset{+}{\mathrm{Zn}},\ \overset{-}{\mathrm{O}}\overset{+}{\mathrm{O}},\ \text{Pech.}$$

Indem bei der Oeffnung das Amalgam von dem Peche sich trennt, zerreisst das Sauerstoffmolecül und wir haben dann

$$\text{Zinkamalgam } \overset{-}{\mathrm{Zn}},\ \overset{+}{\mathrm{Zn}}\overset{-}{\mathrm{O}},\ \overset{+}{\mathrm{O}}\ \text{Pech},$$

das Sauerstoffkation macht das Pech positiv, das Zinkanion das Zinkamalgam negativ electrisch.

Ist einmal das Zinkoxyd gebildet, so kann die Electrisirung auch nach dem Schema eintreten:

$$\text{Zinkamalgam, } \overset{+}{\mathrm{Zn}}\overset{-}{\mathrm{O}},\ \text{Pech},$$

bei der Oeffnung erhalten wir dann

$$\text{Zinkamalgam } \overset{+}{\mathrm{Zn}},\ \overset{-}{\mathrm{O}}\ \text{Pech}.$$

das Pech wird nun negativ electrisch. Die Wirkung ist hier dieselbe wie mit reinem Quecksilber und beide Wirkungen können sich superponiren.

§ 4. Andere Amalgame.

Im Vorhergehenden ist nur vom Zinkamalgam die Rede gewesen; ich habe in derselben Weise eine Reihe anderer Amalgame untersucht. *Ist aller Sauerstoff sorgfältig entfernt, machen sie in allen untersuchten Fällen die Isolatoren positiv electrisch,* nur ist mit Campher und Paraffin die Wirkung immer sehr schwach; von der Grösse dieser Electrisirung lässt sich überhaupt wenig Bestimmtes sagen, sie scheint sehr schwankend zu sein. Die in den Amalgamen enthaltenen Metalle haben, glaube ich, keinen Einfluss auf diese Electrisirung.

Mit Wasserstoff oder Kohlensäure, die beide noch etwas Sauerstoff enthielten, weil sie nicht mittels glühenden Kupfers gereinigt waren, wurden die Isolatoren positiv mit Amalgamen von den folgenden Metallen

$$NH_4,\ Ca,\ Ba,\ Al,\ Mg,\ Zn,\ Mn.$$

Die Amalgame wurden in dem in Fig. 2 dargestellten Apparate electrolytisch dargestellt; mit den erstgenannten Metallen waren ziemlich kräftige Ströme nöthig, um die Wirkung hervorzubringen, weil die ausgeschiedenen Metalle sogleich das Wasser zersetzten. Mit den folgenden Metallen

$$Fe,\ Ni,\ Sn,\ Pb,\ Cu,\ Ag,$$

war dagegen keine Wirkung wahrnehmbar; die Isolatoren waren und blieben negativ electrisch.

Mit starken Amalgamen, die electrolytisch dargestellt, und dann in den Behälter *D* gefüllt wurden, konnte indess mit einigen der genannten Metalle die Umkehrung der Electrisirung beobachtet werden; namentlich habe ich die Wirkung von Blei, Zinn und Kupfer genauer untersucht; die zwei erstgenannten machten die Isolatoren positiv, mit Kupfer blieben sie immer negativ. Die Amalgame wurden dadurch erhalten, das derselbe Strom durch Salzlösungen der genannten Metalle geleitet wurde; in allen Fällen bildeten gleiche Mengen Quecksilber den negativen Pol, sie enthielten also äquivalente Mengen der Metalle; das Bleiamalgam enthielt 3 Gewichtstheile Blei in 10000 Gewichtstheilen Quecksilber.

Tabelle III.

Versuche mit Bleiamalgam.

Siegellack		Kolophonium		Pech		Paraffin	
Schliessung	Oeffnung	Schliessung	Oeffnung	Schliessung	Oeffnung	Schliessung	Oeffnung
Reines Quecksilber, atm. Luft.							
30,2	28,4	—	28,4	—	28,1	30,0	29,9
30,5	28,6	30,4	28,6	—	28,1	30,0	29,8
Reines Quecksilber, Wasserstoff.							
—	28,5	30,4	28,4	30,0	29,2	30,0	29,75
30,6	28,4	30,5	28,3	30,4	29,3	30,0	29,7
Bleiamalgam, Wasserstoff.							
30,5	28,7	30,5	31,2	30,2	29,7	30,0	30,0
30,5	29,0	29,7	31,3	30,1	29,75	30,0	29,95
30,4	29,6	29,6	31,3	30,15	29,6	30,0	29,95
30,2	29,9			30,3	29,8		
30,1	29,9			30,2	29,85		
30,05	30,05			30,1	30,1		
30,0	30,05			30,2	30,1		
30,0	30,1						
30,0	30,15						
29,95	30,2						
Bleiamalgam, atm. Luft.							
29,95	31,7	29,6	31,8	30,2	30,5	30,0	30,1
29,5	31,1	29,4	31,7	29,8	30,9	30,0	30,1
29,7	30,9	29,4	31,7	29,5	31,0	30,0	30,15
Bleiamalgam, Wasserstoff.							
29,8	31,0	29,4	31,6	29,5	30,8		
29,7	31,3	29,4	31,6	29,5	30,8		

Mit reinem Quecksilber wurden sowohl in reinem Wasserstoff, als im Wasserstoff, das nicht von Sauerstoff befreit war, die untersuchten Isolatoren negativ electrisch; mit Bleiamalgam wird Colophonium sogleich positiv electrisch; dagegen tritt dieselbe Wirkung erst später bei Siegellack und Pech ein. Mit Paraffin zeigt sich zwar dieselbe Tendenz, doch bleibt es negativ electrisch. In atmosphärischer Luft werden die Isolatoren dagegen stark positiv. *Die Tabelle zeigt somit deutlich, dass Sauerstoff von grosser aber entgegengesetzter Wirkung ist, je nachdem wir mit reinem Quecksilber oder mit Amalgamen arbeiten; es macht den Isolator negativ mit reinem Quecksilber, positiv mit dem Amalgam*; nach dem oben Entwickelten rührt dies daher, dass im ersten Falle das Quecksilberoxyd, im letzten das Sauerstoffmolecül selbst dissociirt wird.

Digitized by Google

Mit Zinnamalgam erhielt ich ganz ähnliche Resultate; mit vier mit den Isolatoren bekleideten Röhren, die mehrere Tage an der Luft gelegen hatten, erhielt ich die folgenden Ausschläge:

Siegellack	31,2	Pech	31,1
Colophonium	31,0	Paraffin	30,1

Tabelle IV.

Versuche mit Kupferamalgam.

Siegellack		Colophonium		Pech	
Schliessung	Oeffnung	Schliessung	Oeffnung	Schliessung	Oeffnung
Reines Quecksilber, atm. Luft.					
—	28,4	—	27,9	—	28,7
30,6	28,6	30,8	28,4	30,7	28,8
Reines Quecksilber, Wasserstoff.					
30,5	28,1	30,6	28,0	30,6	28,8
30,6	28,1	30,8	28,0	30,7	28,8
30,7	28,0	30,8	28,0	30,7	28,8
Kupferamalgam, Wasserstoff.					
30,5	28,0	30,7	28,2	30,7	28,9
30,7	28,1	30,8	28,6	30,7	28,9
30,8	28,1	30,5	28,2	30,6	29,0
Kupferamalgam, atm. Luft.					
30,8	28,9	30,8	28,3	30,6	29,2
30,4	29,4	30,8	28,5	30,5	29,4
30,3	29,7	30,7	28,7	30,4	29,5
30,2	29,85	30,7	29,0		
30,1	29,9	30,5	29,1		
30,1	29,9	30,45	29,3		
Kupferamalgam, Wasserstoff.					
30,1	29,95	30,4	29,25	30,3	29,6
30,08	29,9	30,3	29,2	30,2	29,6
30,08	29,9	30,4	29,2	30,2	29,6

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass die Isolatoren in Berührung mit Kupferamalgam immer negativ werden, selbst wenn auch nur eine Spur von Sauerstoff anwesend ist; es zeigt sich auch hier, dass der Sauerstoff, wenn er nicht mehr im Stande ist, eine Umkehrung der Electrisirung zu bewirken, doch die negative Erregung schwächt.

§ 5. Einfluss des Luftdruckes.

Wenn man einen Isolator von einer Quecksilberoberfläche trennt, so behält er eine electrische Ladung, deren Grösse hauptsächlich von der grösseren oder geringeren Leichtigkeit abhängt, mit welcher die Electricitäten der Doppelschicht sich vereinigen. Es ist diese Entladung mit der Funkenbildung zwischen Körpern von verschiedenem Potential zu vergleichen. Es ist deshalb zu erwarten, dass eine Verminderung des Druckes die Entladung erleichtert, und dann die Oeffnungsströme kleiner ausfallen müssen. Um diese Consequenz der Helmholtz'schen Betrachtungsweise zu prüfen, habe ich sehr viele Versuche angestellt, die ganz den Erwartungen entsprochen haben. Es wurden zu diesem Zwecke das Rohr *G* und der Behälter *D* (Fig. 2) mit der Quecksilberluftpumpe verbunden; das zu untersuchende Gas wurde bei *B* eingeführt. Das Glasrohr, mit welchem die Versuche ausgeführt wurden, war mit Kolophonium bekleidet. Der Apparat war mit Kohlensäure gefüllt.

Tabelle V.

Versuche in luftverdünntem Raume.

Druck in mm Quecksilber	Reines Quecksilber		Zinkamalgam	
760	28,9	28,9	31,1	30,95
400	29,3	29,5	30,8	30,7
200	29,4	29,7 ↑	30,5	30,5 ↑
100	29,65	29,8	30,3	30,3
50	↓ 29,65	29,9	↓ 30,25	30,2
10	29,7	29,9	30,1	30,1
2	29,8	29,8	30,15	30,15
0,5	29,3	29,3	30,2	30,2

Zuerst wurde der Druck bis auf 0,5 mm vermindert, dann wurde wieder Kohlensäure zugelassen; die Zeitfolge der Versuche ist durch Pfeile angedeutet. *Der Ausschlag wird bei abnehmendem Drucke bis etwa 10 mm immer kleiner*, wo er etwa 0,1 beträgt; *dann steigt er wieder*. Dasselbe habe ich in allen Fällen beobachtet; namentlich ist diese Wirkung stark hervorgetreten bei reinem Quecksilber. Dieses Verhalten stimmt sehr gut mit dem, was wir sonst von der electrischen Stärke der stark verdünnten Gase wissen; wenn der Druck unter eine gewisse, von zum Theil unbekannten Verhältnissen abhängige Grenze gesunken ist, nimmt der Widerstand wieder zu.

Digitized by Google

Wie oben bemerkt, ist bei der Electrisirung die Natur des umgebenden Gases unwesentlich, wenn nur kein Sauerstoff anwesend ist. Doch wäre es denkbar, dass die Stärke des Oeffnungsstromes zum Theil von der Natur des Gases abhinge. Um dies zu erfahren, habe ich Versuche mit Zinkamalgam und Colophonium gemacht; das Gas war entweder Wasserstoff oder Kohlensäure; sie enthielten noch etwas Sauerstoff. Die genannten Gase wurden abwechselnd benutzt. Die Resultate waren:

Wasserstoff	31,25	Kohlensäure	31,6
Wasserstoff	31,3	Kohlensäure	31,8
Wasserstoff	31,5	Kohlensäure	31,8

Hier verstärkt offenbar Kohlensäure die Wirkung; es ist ja auch bekannt, dass die Funkenbildung in Kohlensäure einen grösseren Potentialunterschied erfordert als in Wasserstoff. Mit reinem Quecksilber und Colophonium war ein solcher Unterschied jedoch nicht nachweisbar; vielleicht liegt dies darin, dass die Erregung in diesem Falle in höherem Grade von der Menge des anwesenden Sauerstoffs bedingt ist.

Fig. 4.

Aehnliche Versuche wurden mit Zinkamalgam und einem reinen Rohre von hartem böhmischem Glase, das durch seine geringe Leitungsfähigkeit ausgezeichnet ist, ausgeführt; auch hier war kein Unterschied zwischen den Wirkungen von Wasserstoff und Kohlensäure wahrnehmbar.

§ 6. Galvanische Combinationen.

Um den Zusammenhang zwischen der Reibungs- und Berührungselectricität zu zeigen, benutzte ich das folgende Verfahren. *A* (Fig. 4) ist ein Silber- oder Messingrohr 7,5 cm lang und 0,7 cm weit, *B* und *C* sind zwei Glasröhren, die in *A* mit Siegellack befestigt wurden. Dieses Rohrsystem wurde innen mit dem zu untersuchenden Körper überzogen und dann in dem in Fig. 3 abgebildeten Apparate statt der Röhren *BC* angebracht. Von den Körpern, die in dieser Weise untersucht wurden, nenne ich hier: Wasserglas, Gelatine, Fischleim, ein-

getrocknete Lösungen von Colophonium, Collodium in Aetheralkohol und mehrere andere. Sie waren mehr oder weniger leitend, nachdem sie kürzere oder längere Zeit zum Eintrocknen gehabt hatten. Die Details der Versuche gebe ich hier nicht; die Zahlenwerthe sind, wie man leicht begreift, sehr schwankend; dagegen ist der allgemeine Gang der Versuche leicht zu verfolgen.

Wir nehmen z. B. den Fall, dass das Silberrohr mit eingetrockneter Gelatine bekleidet ist, und bringen Zinkamalgam hinein. Um der Oxydirung des Zinkes zu entgehen, muss das Rohr von Wasserstoff oder Kohlensäure durchströmt sein. Wir haben dann die galvanische Combination:

Zinkamalgam, Gelatine, Silber.

Bei der ersten Schliessung, das heisst, nachdem das Rohr mit Zinkamalgam gefüllt ist, geht ein starker Strom von Amalgam durch Gelatine zu Silber; der Ausschlag geht weit aus der Scala hinaus. Nach diesem Ausschlag stellt sich die Galvanometernadel in einer Ruhelage ein, die einen Strom in derselben Richtung anzeigt. Lassen wir nun das Zinkamalgam ausfliessen, so erhalten wir wieder einen Ausschlag nach derselben Richtung. Dieser letztere Oeffnungsstrom wird dadurch hervorgebracht, dass die Gelatine Zinkionen aufgenommen hat, die nun durch die Gelatine nach dem Silber hin strömen. Bei Wiederholung der Versuche werden die Verhältnisse geändert, weil das Leitungsvermögen der Gelatine abnimmt; bald leitet sie nicht mehr und dann gehen die Zinkionen bei der Schliessung zum Zinkamalgam zurück; es hat das Aussehen, als ob der Strom den Weg vom Silber zum Amalgam genommen hätte; der Ausschlag ist jetzt negativ. Nach der Oeffnung ist nun die Gelatine positiv electrisch geworden; bei der folgenden Schliessung kann der Ausschlag dann auch negativ sein, weil die Zinkkationen zum Amalgam zurückwandern; gleich darauf gehen neue Zinkkationen zur Gelatine über, der Strom wechselt die Richtung; man beobachtet deshalb zuerst eine Bewegung der Nadel nach der negativen Seite; aber plötzlich kehrt sie um und macht einen viel grösseren Ausschlag nach der positiven Seite hin.

Bei diesen Versuchen bemerkt man auch, wenn die Gela-

tine einigermaassen trocken ist, hohe Spannungen; verbinden wir das Silberrohr mit einem Electroskop, so erhält man grosse Ausschläge bei der Oeffnung.

Complicirter werden die Verhältnisse, wenn man mit Stoffen arbeitet, die entweder den Sauerstoff anziehen, wie z. B. eine alkoholische Lösung von Schellack, oder reich an Sauerstoff sind, wie die Lösung von Collodium in Aetheralkohol. Hier kommt noch die oben beschriebene specifische Wirkung des Sauerstoffes in Betracht, doch lässt sich alles erklären. Auf Einzelheiten einzugehen würde sehr weit führen; die Versuche sind aber so leicht auszuführen, dass ein jeder, der sich für die Sache interessirt, sie leicht nachmachen kann. Es wird ihm nicht schwer sein, nach den hier entwickelten Principien alles zu begreifen.

Diese Versuche sind dadurch von Bedeutung, dass sie den Zusammenhang der galvanischen Elemente mit der Reibungselectricität zeigen; die erste Erregung geht nach und nach in die zweite über, indem die Electrolyte durch Eintrocknen ihre Leitungsvermögen verlieren. Im ganzen kann man übrigens in diesen Versuchen eine Anwendung der von W. Nernst[1]) über die Hervorbringung des galvanischen Stromes entwickelten Principien erkennen.

Einfacher werden die Resultate, wenn man ein Glasrohr innen mit den zu untersuchenden Substanzen bekleidet; hier fällt dann die Leitung fort. Bei der Schliessung erhalten wir dann gewöhnlich keinen Strom, selbst nach wiederholter Schliessung und Oeffnung, dagegen ist der Oeffnungsstrom, besonders mit Amalgamen, recht bedeutend, wie die folgenden Versuche zeigen. Die Stoffe wurden in Wasser oder Alkohol gelöst, in das Rohr hineingesogen und dann in einem Strome von atmosphärischer Luft getrocknet.

	Reines Quecksilber Oeffnung	Zinkamalgam Oeffnung
Gummi arabicum	30,4	32,4
Dextrin	29,7	32,3
Traubenzucker	30,0	32,1
Milchzucker	30,6	31,6
Galbanum in Kalilösung	30,3	31,3
Manna in Wasser gelöst	30,2	30,7
Manna in Alkohol gelöst	30,1	33,0

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **4.** p. 129. 1899.

Mit reinem Quecksilber ist die Wirkung bei einem neuen Rohre gewöhnlich klein; ist das Rohr aber vorher mit Zinkamalgam gefüllt gewesen, so erhält man mit reinem Quecksilber einen ziemlich grossen negativen Ausschlag. Es rührt dies unzweifelhaft daher, dass die Belegungen Zinkkationen aufgenommen haben, die nun zum reinen Quecksilber zurückgehen und dadurch die Belegung negativ electrisch machen. Als Beweis dafür führe ich folgende Versuche mit einem mit Dextrin belegten Rohre an:

Reines Quecksilber	30,0	30,0			
Zinkamalgam	32,1	32,0			
Reines Quecksilber	29,5	29,8	30,05	30,1	
Zinkamalgam	32,1	32,3	32,3	32,3	
Reines Quecksilber	30,6	30,1	28,6	29,0	29,5

§ 7. Glas.

Die von mir untersuchten Glasröhren wurden immer mit Kalilösung, concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser gereinigt und dann durch Erwärmen getrocknet. Unter diesen Umständen werden sie fast immer negativ electrisch in Berührung mit reinem Quecksilber, positiv mit Zinkamalgam in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure, die nicht vollständig von Sauerstoff befreit ist. Wenn aller Sauerstoff sowohl von der Oberfläche des Glases als aus den durchströmenden Gasen entfernt ist, treten zum Theil andere Verhältnisse auf, wovon im Folgenden die Rede sein wird.

Zunächst beschreibe ich einige Versuche mit gut leitendem Thüringer Glase. Mit reinem Quecksilber gab es die folgenden Ausschläge:

Schliessung	30,0	30,2	30,2	30,2	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1
Oeffnung	27,8	28,3	28,5	28,6	28,6	28,7	28,8	28,9	29,0	29,0	29,1

Man sieht, dass das Rohr immer weniger negativ wird. Nun wurde das Glasrohr über einer Alkoholflamme erwärmt, indem sauerstofffreier Wasserstoff hindurchströmte; die Versuche ergaben jetzt

Schliessung	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1
Oeffnung	27,7	28,1	28,35	28,6	28,7	28,8	28,8	29,0	29,0	29,1	29,2

Das Rohr ist offenbar durch die Erwärmung wieder in seinen ursprünglichen Zustand gebracht worden, und es scheint, dass

Digitized by Google

dieser Process sich beliebig oft wiederholen lässt. Ich glaube, dass die negative Erregung des Glases dadurch hervorgebracht wird, dass Natriumkationen aus dem Glase zum reinen Quecksilber wandern; die Electrisirung wird jedesmal schwächer und schwächer wegen der Abnahme der Anzahl der disponiblen Natriumkationen. Durch die Erwärmung wird aber das electrische Gleichgewicht im Glase wieder hergestellt.

Nun wurde das Glasrohr mit Quecksilber gefüllt und soweit erwärmt, dass das Quecksiber kochte. Nach der Erkältung waren die Ausschläge

Schliessung	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Oeffnung	28,8	29,3	29,4	29,55	29,6	29,7	29,7	29,75	29,75	29,75	29,8

Ich tauchte darauf eine Zinkstange einen Augenblick im Quecksilberbehälter; die Ausschläge sind jetzt

Schliessung	30,0	30,0	30,1	30,2	30,2	30,2	30,2	30,2	30,2	30,2	30,2
Oeffnung	29,5	28,8	27,6	27,3	27,2	27,2	27,4	27,3	27,4	27,3	27,3

Es ist merkwürdig; dass wir hier mit Zinkamalgam starke negative Ausschläge erhielten. Erst nachdem schwach feuchte Luft einige Zeit das Glasrohr durchströmt hatte, wurden die Ausschläge positiv:

Schliessung	—	29,8	29,8	29,8	29,8	29,8
Oeffnung	31,3	31,5	31,6	31,8	31,9	31,9

Das Glasrohr wurde erwärmt, wodurch das Glas negativ electrisch ward:

Schliessung	30,0	—	30,1	30,2	30,2	30,2	30,2
Oeffnung	29,1	28,9	28,9	29,0	29,0	28,9	28,8

Jetzt leitete ich trockene atmosphärische Luft durch das Rohr:

Schliessung	30,0	30,0	30,0
Oeffnung	30,0	30,0	30,0

Nach Erwärmung war das Rohr wieder negativ electrisch:

Schliessung	30,0	30,15	30,15
Oeffnung	28,9	29,2	29,3

Diese Versuche zeigen, dass das Zinkamalgam allein nicht hinreicht, um das Glas positiv electrisch zu machen; es ist die Anwesenheit von Wasserdampf und Sauerstoff auch nothwendig. Es liegt dies gewiss an der sehr veränderlichen Be-

Digitized by Google

schaffenheit der Glasoberfläche. Ich glaube, dass Zinkkationen nicht an der gereinigten und getrockneten Glasoberfläche haften können. Mit Natriumamalgamen habe ich dagegen immer positive Ausschläge erhalten.

Mit einem anderen Rohre von derselben Glasart wurden folgende Versuche angestellt:

Schliessung	30,0	30,2	30,15	30,1	30,1	30,1	30,1	30.1	30,1	30,1	30,1
Oeffnung	28,2	28,4	28,6	28,7	28,8	28,9	28,9	28,9	28,9	29,0	29,0

Nun wurde eine Zinkstange einen Augenblick mit dem Quecksilber in Berührung gebracht; das Glas war jetzt positiv electrisch:

Schliessung	30,05	30,1	30,0	29,85	29,85	29,85
Oeffnung	29,0	30,8	32,2	32,2	32,2	32,2

Erwärmung mit einer Alkoholflamme veränderte den Ausschlag nicht, dagegen wird das Glas nach und nach negativ electrisch, nachdem es sehr stark über einen Bunsen'schen Brenner erwärmt worden war.

Schliessung	30,0	29,9	29,9	29,9	29,9	30,0	30,05	30,05	30,1	30,1	30,1
Oeffnung	32,2	31,7	31,5	30,9	30,3	29,8	29,5	29,25	28,9	28,6	28,3

Darauf strömte eine Zeit lang trockene kohlensäurefreie atmosphärische Luft durch das Rohr und dann wieder trockener sauerstofffreier Wasserstoff; in dieser Atmosphäre wurde das Glas wieder positiv electrisch. Starke Erwärmung des Glases brachte jetzt keine Aenderung hervor; das Rohr war und blieb positiv electrisch. Es war überhaupt unmöglich, gleichartige Resultate zu erzielen.

Ich nahm nun ein Rohr von hartem böhmischen Glase. Mit reinem Quecksilker und einer sauerstofffreien Wasserstoffatmosphäre wurde das Glas merkwürdigerweise schwach positiv:

Schliessung	—	29,6	29,6	29,6	29,7
Oeffnung	30,6	30,5	30,5	30,4	30,3

Nach Erwärmen in einer Bunsen'schen Flamme fand ich:

Schliessung	30,0	30,1	30,05	30,0	30,0
Oeffnung	29,8	29,0*	29,0*	29,05	29,05

In den mit * bezeichneten Versuchen kehrte die Nadel plötzlich um, als ob sie einen Stoss erhielt.

Jetzt strömte in einer Minute trockene kohlensäurefreie atmosphärische Luft durch das Rohr und dann wieder sauerstofffreier Wasserstoff:

Schliessung	30,0	29,9	29,9	29,9
Oeffnung	30,2	30,2	30,2	30,2

Unter Einwirkung des Sauerstoffes ist das Glas jetzt positiv geworden; nach Erwärmung ward es wieder negativ:

Schliessung	30,0	30,3	30,1
Oeffnung	29,6	29,9	29,9

Nach Berührung des Quecksilbers mit der Zinkstange ward das Glas stark positiv electrisch:

Schliessung	29,95	28,6	28,5	28,4	28,4
Oeffnung	32,1	32,2	32,3	32,1	32,2

Nun füllte ich das Rohr mit dem Zinkamalgam und erwärmte es zum Kochen; nach Abkühlen wurde das Glas positiv electrisch gefunzen:

Schliessung	—	29,0	28,9
Oeffnung	31,6	31,7	31,7

Dann ersetzte ich den sauerstofffreien Wasserstoff durch atmosphärische Luft:

Schliessung	28,9	30,8	30,9
Oeffnung	28,9	28,7	28,7

Das Rohr war jetzt hier und da mit einer spiegelnden Schicht, wohl von Zinkoxyd und Quecksilber, belegt.

Viele ähnliche Versuche habe ich angestellt; es zeigt sich immer, dass die Electricitätserregung des Glases von Umständen abhängt, die es fast unmöglich erscheinen lassen, das Resultat vorherzusehen. Glasröhren, die kurze Zeit vorher erwärmt worden sind, werden mit reinem Quecksilber immer negativ electrisch; mit Zinkamalgamen werden sie bald positiv, bald negativ electrisch. Dass der Sauerstoff hier, wie bei den brennbaren Isolatoren, eine wesentliche Rolle spielt, ist sicher, doch ist der Zustand der Glasoberfläche von noch grösserer Bedeutung.

Man wird bemerkt haben, dass der Schliessungsstrom bei Thüringer Glas sehr schwach ist, dagegen gross mit Böhmischem Glase. Dies rührt von dem sehr verschiedenen Leitungsvermögen dieser Glassorten her. Bei Böhmischem Glase bleibt die bei der Berührung erregte electrische Schicht nach der Oeffnung an der inneren Seite des Glases haften, bei Thüringer Glas geht sie dagegen durch das Glas zu der Stanniolbekleidung. Dass es sich wirklich so verhält, zeigt der folgende

Versuch. Ein Rohr von Thüringer Glas wurde mit einer dünnen Schicht von Colophonium bekleidet, und über dieses das Stanniolblatt gewickelt; dadurch wurde der Schliessungsstrom, weil die Ableitung durch das Glas jetzt verhindert war, 4 bis 5 Mal grösser als früher. Es hat somit das Ansehen, als ob ein Ueberzug von Colophonium dieselbe Wirkung hätte, gleichviel ob es die äussere oder innere Fläche des Glases bekleidete. In der Wirklichkeit sind es jedoch ganz verschiedene Kräfte, die hier anscheinend dieselbe Wirkung hervorbringen.

§ 8. Resultate.

Aus der Gesammtheit der hier mitgetheilten Versuche und Betrachtungen geht meines Dafürhaltens unzweifelhaft hervor, dass die Reibung an und für sich keine Electricität erregt; die Wirkungen, die gewöhnlich der Reibung zugeschrieben werden, rühren von chemischen Zersetzungen her, die bei der Berührung eingeleitet und bei der Trennung vollbracht werden. Die von H. v. Helmholtz angenommene Bildung von Doppelschichten ist als eine Orientirung der Doppelatome oder sogenannte Molecüle zu betrachten, wobei die Kationen die positive, die Anionen die negative Schicht bilden. Bei der Trennung bleiben die Kationen an dem einen, die Anionen an dem anderen Körper haften, und dadurch werden die Körper geladen. Electricität ist in der Reibungselectricität wie bei der Electrolyse immer als mit Ionen vereint aufzufassen; Electricität als ein Continuum aufzufassen ist daher unnöthig. Auch hier stützen wir uns auf die zuerst von H. v. Helmholtz in seiner zu Faraday's Gedächtnissfeier gehaltenen Rede [1]), entwickelten Anschauungen. Nach ihm hat jedes Atom eine der Grösse nach bestimmte Ladung, die aber entweder positiv oder negativ sein kann, je nachdem das Ion als Kation oder Anion auftritt; die Verbindung beider bildet das electrisch neutrale Molecül.

Man könnte zwar einwenden, nach dieser Auffassung müsste ein electrischer Körper, z. B. der positive Conductor einer Electrisirmaschine, an Gewicht einen Zuwachs erhalten, wenn er geladen wird; doch lehren einfache Berechnungen,

1) H. v. Helmholtz, Vorträge u. Reden. 2. p. 275. 1884.

Digitized by Google

dass dieser Zuwachs (oder Verlust) so ausserordentlich klein ist, dass er wohl nie beobachtet werden kann. Ich verweise mit Rücksicht darauf auf die Abhandlung von F. Richarz [1]) über electrische und magnetische Kräfte der Atome.

Mir scheint es deshalb jetzt nöthig zu sein, überall davon auszugehen, dass Electricität niemals ausserhalb der Atome existiren kann. So ist dieser Umstand auch bei den electromagnetischen und thermoelectrischen Theorien zu beachten; wo Electricität bewegt wird, müssen auch ponderomotorische Kräfte mitwirken; zwar können sie ohne wahrnehmbare Wirkung im gewöhnlichen Sinne sein; immer sind sie jedoch in den grundlegenden Betrachtungen mitzunehmen.

Man könnte zwar einwenden, dass die Electricitätsbewegung in den eigentlichen Leitern, den Metallen, von ganz anderer Art ist als in den Electrolyten. Das ist doch wohl nicht so. Mit W. Giese [2]) glaube ich, dass die Leitung in den Metallen durch Ionen vermittelt wird. Es scheint mir dies um so mehr wahrscheinlicher zu sein, als man dadurch vielleicht zu einer Erklärung des von G. Wiedemann und Franz nachgewiesenen Zusammenhanges zwischen Electricitäts- und Wärmeleitung gelangen kann; sind doch nach der kinetischen Gastheorie die Wärmeleitung in den Gasen durch Bewegungen der Molecüle bedingt.

Ich werde in aller Kürze noch einige Consequenzen der hier entwickelten Anschauungen andeuten.

In der statischen Electricität unterscheidet man zwischen Isolatoren, Halbleitern und Leitern. Richtiger wäre es wohl, vier Gruppen zu unterscheiden, nämlich:

I. Isolatoren oder Dielectrica; d. h. Körper, in denen die Ionen entweder unbeweglich sind, oder nur um ihre Gleichgewichtslagen oscilliren können. Man vergleiche hiermit die electromagnetische Theorie der Farbenzerstreuung von Hrn. H. v. Helmholtz [3]), die von derselben Auffassung ausgeht.

II. Metalle, in denen die Ionen entweder frei beweglich sind, oder wenigstens sehr leicht ihre Ladungen austauschen.

1) F. Richarz, Wied. Ann. **52.** p. 385. 1894.
2) W. Giese, Wied. Ann. **37.** p. 576. 1889.
3) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. **48.** p. 389. 1891.

III. Electrolyte, in welcher die Ionen sich unter grösserer oder kleinerer Reibung bewegen können. Hier kommt namentlich Glas in Betracht.

IV. Körper, dem Wasser analog, die keine oder sehr wenige Ionen enthalten, die aber an und für sich die Ionenbewegung erlauben. Ich nenne sie Hydride. Beispiele solcher Körper, die bei der Reibung verwendet werden können, sind Gummi und Gelatine.

Im Vorhergehenden ist nachgewiesen worden, dass die Metalle oder ihre Amalgame alle Körper der übrigen Gruppen positiv electrisch machen, wenn aller Sauerstoff entfernt ist. Auch ist man berechtigt, anzunehmen, dass die Electrolyte z. B. Glas oder Wasserglas die Körper der ersten und namentlich der vierten Gruppe electrisiren können; es wird hier alles auf die Beweglichkeit der Ionen ankommen; ist wie gewöhnlich das Kation am leichtesten beweglich (besitzt es nach W. Nernst den grösseren osmotischen Druck), so werden die Hydride positiv electrisch.

Im Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gase werden die Isolatoren durch Reibung mit Metallen je nach den Umständen positiv oder negativ electrisch. Davon ist früher ausführlich die Rede gewesen. Dass der Sauerstoff eine so ausgezeichnete Stellung einnimmt, kann nicht verwundern; dass dieses Gas leicht dissociirt wird, zeigt die Bildung des Ozons; auch das Nachleuchten der Geissler'schen Röhren, welche Sauerstoff enthalten, steht wohl damit in Verbindung. Nach Sarasin [1]) tritt dieses Phänomen besonders stark mit Sauerstoff auf, dagegen war keine solche Wirkung bemerkbar, wenn die Versuche mit Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und Joddampf ausgeführt wurden. Von den Sauerstoffverbindungen gaben schwefelige Säure, Stickstoffoxydul, Kohlensäure und Kohlenoxyd kräftiges Nachleuchten, wohl infolge vorgehender Zersetzung. Aehnliche Phänomene sind von J. J. Thomson [2]) mit Sauerstoff und atmosphärischer Luft wahrgenommen worden; dagegen gaben Kohlensäure, Wasserstoff Leuchtgas und Acetylen keine solche Wirkung. Es wird dadurch wahrscheinlich, dass der

1) Sarasin, Pogg. An. **140.** p. 425. 1870.

2) J. J. Thomson, Grätz phys. Revue **1.** p. 245. 1892; Phil. Mag. (5) **32.** S. 321. 1891.

Digitized by Google

Sauerstoff wirklich durch seine leicht eintretende Dissociation eine ganz besondere Stellung einnimmt, was mit meinen Versuchen in Uebereinstimmung ist. Es macht dies auch wahrscheinlich, dass in der von Schönbein verfochtenen Lehre von Ozon und Antozon mehr Wahrheit liegt, als man gewöhnlich annimmt.

Ich hoffe in einer folgenden Abhandlung weitere Consequenzen der hier entwickelten Anschauungen mittheilen zu können, namentlich mit Rücksicht auf die Contactelectricität und die Capillarität. Dass der Sauerstoff eine wichtige Rolle spielt, besonders bei der Contactelectricität, ist schon von mehreren Physikern hervorgehoben worden; doch ist diese ganze Frage sehr verwickelt. Ich habe mit meinem früher beschriebenen Electrometer mannichfache Versuche über diese Frage angestellt, welche zeigen, dass man unter gewissen Umständen, namentlich wenn die zu untersuchenden Körper einige Zeit als Kathoden in einen luftverdünnten Raum gebracht worden sind, ausserordentlich grosse Potentialunterschiede erhalten kann. Wenn Wasserdampf in Berührung mit den Metallen kommt, tritt sogleich der normale Potentialunterschied hervor. Wie schwierig aber diese Frage ist, geht dadurch hervor, dass mehrere Metalle, namentlich Magnesium, besonders wenn es etwas oxydirt ist, ihre Stelle in der electrischen Reihe durch Absorption von Kohlensäure bedeutend ändern können. Mit Rücksicht auf die Capillarität bemerke ich, dass sie durch die electrische Doppelschicht stark beeinflusst wird; diese Wirkung zeigt sich sehr augenfällig bei den oben beschriebenen galvanischen Combinationen z. B. mit Zinkamalgam und Gelatine. Auch bei dem Glase zeigten sich solche Einwirkungen (p. 425).

Die Frage nach der Vertheilung der Electricität auf einem Leiter ist auch etwas anders zu stellen als früher. Ist die Electricität kein Continuum, so haben wir an der Oberfläche eine endliche, obgleich nach Millionen zu rechnende, Zahl von Ionen mit gleich grossen Ladungen; man hat dann ihre Vertheilung an der Oberfläche zu bestimmen, was selbst in den einfachsten Fällen ziemlich schwer ist. In der Wirklichkeit ist die gewöhnliche Lösung der Frage selbstverständlich hinreichend.

Schliesslich bemerke ich noch, dass meine Auffassung von der Natur der Reibungselectricität vom Standpunkte der heutigen Electricitätslehre aus so natürlich ist, dass sie wohl nicht als völlig neu bezeichnet werden kann. Als einen Schritt in dieser Richtung, betrachte ich die älteren Versuche von Buff und Andrews über die Electrisirung von Flüssigkeiten, wo der Strom durch eine Wallaston'sche Spitze in die Flüssigkeit hineintritt, der andere Pol zur Erde abgeleitet wurde. Besonders aber verweise ich auf die Untersuchungen von Lippmann [1]), Ostwald und Nernst. [2]) Sie luden eine Leidenerflasche, die mit einem Electrolyt gefüllt war, mittels einer Electrisirmaschine; wenn z. B. Sauerstoff am Zuleitungsdrahte entwickelt wird, muss Wasserstoff an der inneren Seite des Glases ausgeschieden werden. Weshalb sollen wir dann nicht annehmen, dass die positive Ladung aus Wasserstoffkationen besteht? Ist aber die Ladung in diesem Falle durch eine gewisse Menge Ionen bedingt; warum sollte es dann nicht immer so sein? Ich wenigstens sehe keinen Grund, der uns bewegen sollte, zwei wesentlich verschiedene Arten von Ladungen in einem Condensator anzunehmen.

Von einer ganz anderen Seite kommen wir zu demselben Resultat. Die alten Versuche von Faraday über die Dampfelectricität, die Untersuchungen von Quincke, Lenard und viele andere über verwandte Electricitätserregungen, zeigen, dass bei der Berührung heterogener Stoffe gewöhnlich eine, oft sehr bedeutende, Spannungsdifferenz entsteht. Die in diesem Jahre veröffentlichten Untersuchungen über die Electricität der Tropfen von J. J. Thomson [3]) machen es sehr wahrscheinlich, dass die umgebenden Gase auf die Art der Erregung von entscheidendem Einfluss sind. Es heisst in der citirten Abhandlung (p. 356): „Hier scheint kein Grund vorhanden, den Besitz einer doppelten Beladung auf Flüssigkeiten zu beschränken. Flüssigkeiten von höchst verschiedener Natur besitzen sie, wie sich durch die Electrisirung von Tropfen von Wasser, Quecksilber, geschmolzenen Metallen, Terpentin er-

1) Lippmann, Journal de Physique. **6.** p. 41. 1877.
2) Ostwald u. Nernst, Ztschr. f. phys. Chemie. **3.** p. 120. 1889.
3) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **37.** p. 341.

Digitized by Google

giebt. Wenn wir indess annehmen, dass feste Körper solchen Ueberzug annehmen, so ist klar, dass das Fortreiben des einen derselben bei Aneinanderreiben zweier fester Körper sich als Electricität, entwickelt durch Reibung, kundgeben musste. In der That scheint es sehr wohl möglich, dass ein grosser Theil, wenn nicht alle durch Reibung entwickelte Electricität, diesen beiden Ursachen zuzuschreiben ist.“ Man sieht leicht, dass diese Betrachtungsweise in der Hauptsache mit meiner Auffassung übereinstimmt.

Kopenhagen, 25. Juni 1894.

2. *Ueber die von der Variation electrostatischer Energie abgeleiteten electrischen ponderomotorischen Kräfte;* *von N. Schiller.*

Im Nachfolgenden schlage ich eine Methode vor zur Ableitung der Maxwell'schen, v. Helmholtz'schen und Kirchhoff'schen electrischen Druckkräfte; die angegebene Ableitungsweise wird vielleicht auf kürzerem Wege zum Endresultat der Rechnung führen, als diejenige, welche in den Abhandlungen der obenerwähnten Begründer der Electrostrictionstheorie benutzt wurde.[1])

Ponderomotorische electrische Druckkräfte werden bekanntlich gefunden, indem man die electrostatische Energie eines gegebenen Systems leitender Körper und Isolatoren in Bezug auf entsprechende Parameter variirt. Die Parameter müssen dabei so gewählt werden, dass sie die Form und die gegenseitige Stellung der vorhandenen electrisirten Körper endgültig bestimmen könnten. Da nun überhaupt mehrere Parametergruppen gefunden werden können, welche die Lage des Systems einzeln angeben, so müssen entsprechend auch verschiedene einander äquivalente Kräftegruppen existiren, welche die gegenseitige Wirkung den Theilen eines gegebenen electrischen Systems vorstellen. Ausserdem kann man immer irgend ein fingirtes System von Gelenkmechanismen erfinden, welches derart mit gegebenen electrisirten Körpern verbunden wäre, dass die Parameter des neuen Systems jede Lage der vorhandenen Körper vollständig bestimmen könnten. Dann würden die Wirkungen zwischen den erwähnten electrisirten Körpern auf die Kräfte herabgeführt, welche verschiedene Theile des neuhinzugefügten fingirten Systems angreifen.

Als einen geeignetsten Ausdruck für electrische Energie wählen wir den folgenden:

$$(1) \qquad W = \int\int\int \frac{K}{8\pi}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right] dx\,dy\,dz,$$

1) v. Helmholtz, Abh. 2. p. 798. 1884; Kirchhoff, Abh. Nachtrag. p. 91. 1884; Lorberg, Wied. Ann. 21. p. 300. 1884.

Digitized by Google

wobei die Integration auf alle diejenigen Theile des unendlichen Volumens des electrischen Feldes zu erstrecken ist, wo die Werthe von $\partial\varphi/\partial x$, $\partial\varphi/\partial y$, $\partial\varphi/\partial z$ von Null verschieden bleiben. Der dielectrische Coefficient K ist dabei als Function von den Raumcoordinaten x, y, z zu betrachten. Ausserdem darf die Function K an gewissen Trennungsflächen sprungweise sich ändern, wobei aber $K(\partial\varphi)/\partial n$ immer stetig bleiben soll, indem n die Richtung der Normale zu einer der erwähnten Trennungsflächen bezeichnet.

Nun stelle man sich ein continuirliches Medium vor, welches den ganzen Raum des electrischen Feldes ausfüllt und mit den Theilen der verschiedenen leitenden und dielectrischen Körper auf die Art verbunden ist, dass die in Betracht kommenden Verschiebungen der letzteren durch geeignete Verrückungen der Volumenelemente des erwähnten Mediums vollständig angegeben werden könnten. Dabei darf man dem fingirten Medium nur diejenigen kinematischen Eigenschaften zuschreiben, welche der Beweglichkeit des vorhandenen Körpersystems entsprechen, oder sind umgekehrt nur diejenigen Verschiebungen des letzteren zu betrachten, welche durch die im voraus vorgeschriebenen kinematischen Eigenschaften eines continuirlichen Mediums bedingt werden könnten.

Es werde angenommen, dass die Punkte des fingirten continuirlichen Mediums mit den Punkten des Raumes, nach dessen Volumenelementen das Integral (1) berechnet wird, zusammenfallen. Um die Continuitätsbedingungen des Mediums zu erfüllen, müssen die virtuellen Verschiebungen δx, δy, δz seiner Punkte als stetige Functionen der Raumcoordinaten in denjenigen Raumgebieten betrachtet werden, wo K ebenso stetig bleibt. Nimmt man dabei an, dass die Projectionen der virtuellen Verschiebungen auf die Normale zur Trennungsfläche der Gebiete, wo die Stetigkeit von K aufhört, auch stetig bleiben, so wird dadurch die Bedingung der Unzertrennlichkeit verschiedener electrischer Körper eingeführt, wobei die Möglichkeit einer Gleitung nicht ausgeschlossen bleibt.

Wir wollen nun die Variation δW untersuchen, welche durch die oben erwähnten virtuellen Verschiebungen hervorgerufen wird, indem wir die Integration in (1) auf die unver-

änderlichen Raumpunkte, zwischen den geänderten Grenzen, beziehen. Wird K bloss als eine Function von den Raumcoordinaten gegeben, so bleibt es bei den Verschiebungen unverändert; hängen dagegen die Werthe von K im Raume von der Lage der Körperpunkte ab, so kommt nach der erfolgten Verschiebung $(\delta x, \delta y, \delta z)$ in dem Raumpunkt (x, y, z) derjenige Werth von K an, welcher vor der Verschiebung dem Raumpunkte $(x - \delta x, y - \delta y, z - \delta z)$ entsprach. Daraus folgt:

$$\delta K = -\frac{\partial K}{\partial x}\delta x - \frac{\partial K}{\partial y}\delta y - \frac{\partial K}{\partial z}\delta z. \tag{2}$$

Die Integrationsgrenzen von (1), welche etwa durch x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 bezeichnet werden mögen, gehen durch die Verschiebungen in $x_1 + \delta x_1 \ldots$, $x_2 + \delta x_2 \ldots$ über, wobei $\delta x_1 \ldots$, $\delta x_2 \ldots$ durch die willkürlichen Verrückungen innerer Punkte angegeben werden oder umgekehrt.

Was nun die Function φ betrifft, so geht ihr Werth φ in einem unbeweglichen Raumpunkte (x, y, z) infolge der stattgefundenen Verschiebungen in den vom früheren unendlich wenig verschiedenen Werth φ' über. Die Potentialfunction kann aber nirgends im Innern eines Raumes, wo sie stetig bleibt, Maximal- und Minimalwerthe annehmen; deshalb findet man in unendlicher Nähe vom Punkte (x, y, z) Werthe von φ, welche um unendlich wenig sowohl grösser als kleiner gegen den im Punkte (x, y, z) stattfindenden Werth ausfallen; infolgedessen kann man immer einen Punkt finden, wo derjenige Werth von φ besteht, welcher durch die Verschiebung in den Punkt (x, y, z) übergeht. Es kann aber dabei wohl geschehen, dass der Uebergang der Werthe von φ von einem Punkt des Raumes in den anderen nicht mit den erfolgten Verschiebungen zusammenfällt und dass der in dem Punkt (x, y, z) ankommende Werth von φ nicht dem in dieselbe Lage verschobenen Punkt des beweglichen Mediums entspricht. Indessen dürfen wir die anfänglichen Grenzwerthe von φ auf die Weise ändern (z. B. durch Zu- und Ableiten der Ladungen), dass das obenerwähnte Zusammenfallen der Verschiebungen beweglicher Punkte mit dem Uebergang der Werthe von φ zu Stande kommen könnte. Ist es uns gelungen, die dazu nöthige Aenderung der Grenzwerthe von φ herauszufinden, so

Digitized by Google

würde die Variation von φ auf dieselbe Weise berechnet, wie die von K und zwar würde

$$\delta\varphi = -\frac{\partial\varphi}{\partial x}\delta x - \frac{\partial\varphi}{\partial y}\delta y - \frac{\partial\varphi}{\partial z}\delta z. \tag{3}$$

sein.

Es ist einleuchtend, dass in den Raumpunkten $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, welche den Integrationsgrenzen vor der Verschiebung entsprachen, die Function $\varphi(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ in $\varphi(\bar{x} - \delta x, \bar{y} - \delta y, \bar{z} - \delta z)$ übergeht. Um den Werth von φ in den durch die Verschiebungen neuentstandenen Grenzen zu ermitteln, muss man in $\varphi(\bar{x} - \delta x, \bar{y} - \delta y, \bar{z} - \delta z)$ die geänderten Grenzwerthe $\bar{x} + \delta x$, $\bar{y} + \delta y$, $\bar{z} + \delta z$ der Coordinaten setzen, wodurch man wieder zum Werth $\varphi(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ kommt. Daraus schliessen wir also, dass die Variation von φ nur dann auf die in (3) angegebene Weise berechnet werden darf, wenn die virtuellen Verrückungen unter der Bedingung zu Stande kommen, dass die leitenden Oberflächen auf constanten Potentialen bleiben. Durch die erwähnte Nebenbedingung wird aber die Willkürlichkeit der Verschiebungen gar nicht beschränkt.

Findet man also die Variation δW bei unveränderten Grenzwerthen der Potentialfunction, so erhält man nach Maxwell die Arbeit, welche durch die ponderomotorischen Kräfte bei den entsprechenden Verrückungen geleistet wird und somit kommt man zum Ausdruck der erwähnten Kräfte. Nimmt man dabei an, dass K für jeden dielectrischen Körper constant bleibt oder blos wie eine Function der Punktcoordinaten der letzteren sich ändert, so erhält man die Maxwell'schen Kräfte; führt man noch ein, dass K ausserdem von den relativen Verschiebungen der Körpertheile abhängen soll, so kommt man zu den Kräften, welche von Korteweg, v. Helmholtz, Lorberg und Kirchhoff zuerst in Betracht gezogen wurden.

Wir wollen mit den Maxwell'schen Kräften anfangen.

Setzt man

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 = R^2, \tag{4}$$

so hat man

$$\delta W = \Sigma\delta\iiint \frac{K}{8\pi} R^2 \, d\Omega, \tag{5}$$

wo jedes Integral der bezeichneten Summe nur auf den Raum, wo K stetig bleibt, zu erstrecken ist. Man findet weiter:

$$(6)\quad \begin{cases} \delta W = \Sigma\iiint \frac{\delta K}{8\pi} R^2 d\Omega + \Sigma\iiint \frac{K}{8\pi} 2R\delta R\, d\Omega \\ \qquad - \Sigma\iint \frac{K}{8\pi} R^2 \left(\cos(n,x)\delta x + \cos(n,y)\delta y \right. \\ \qquad\qquad \left. + \cos(n,z)\delta z\right) dS, \end{cases}$$

wo $d\Omega = dx\,dy\,dz$, dS ein Element der Grenzoberfläche und n — die Richtung der Normale zum betrachteten Flächenelement ist. Sie ist in das geschlossene Integrationsgebiet nach innen gerichtet. Nimmt man weiter in Betracht, dass

$$(7)\quad \frac{\partial}{\partial x}\left(K\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right) = 0,$$

so findet man:

$$(8)\quad \begin{cases} \frac{K}{8\pi} 2R\delta R = \frac{K}{4\pi}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\delta\varphi}{\partial x} + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial\delta\varphi}{\partial y} + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\delta\varphi}{\partial z}\right) \\ \qquad = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\delta\varphi\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\delta\varphi\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\delta\varphi\right), \end{cases}$$

und da nach (2) und (3)

$$\delta K = -\frac{\partial K}{\partial x}\delta x - \frac{\partial K}{\partial y}\delta y - \frac{\partial K}{\partial z}\delta z,$$

$$\delta\varphi = -\frac{\partial\varphi}{\partial x}\delta x - \frac{\partial\varphi}{\partial y}\delta y - \frac{\partial\varphi}{\partial z}\delta z,$$

so folgt:

$$(9)\quad \begin{cases} \delta W = -\Sigma\iiint \frac{R^2}{8\pi}\left(\frac{\partial K}{\partial x}\delta x + \frac{\partial K}{\partial y}\delta y + \frac{\partial K}{\partial z}\delta z\right) d\Omega \\ \qquad + \Sigma\iint \frac{K}{4\pi}\frac{\partial\varphi}{\partial n}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\delta y + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\delta z\right) dS \\ \qquad - \Sigma\iint \frac{K}{8\pi} R^2 \left(\cos(n,x)\delta x + \cos(n,y)\delta y \right. \\ \qquad\qquad \left. + \cos(n,z)\delta z\right) ds. \end{cases}$$

Sondert man im obigen Ausdruck die Coefficienten bei den willkürlichen Grössen δx, δy, δz ab, so kommt man zu folgenden Kräften:

1. Zu den Kräften, welche an jedem inneren Punkt des continuirlichen Mediums angreifen. Bezeichnet man ihre Com-

Digitized by Google

ponenten nach den Coordinatenaxen auf eine Volumeneinheit bezogen, durch X, Y, Z, so findet man:

$$(10)\quad X = -\frac{R^2}{8\pi}\frac{\partial K}{\partial x}, \quad Y = -\frac{R^2}{8\pi}\frac{\partial K}{\partial y}, \quad Z = -\frac{R^2}{8\pi}\frac{\partial K}{\partial z};$$

2. Zu den Kräften, welche auf die Elemente der Grenzoberflächen wirken und deren Componenten, auf die Flächeneinheit bezogen, sind:

$$(11)\quad \begin{cases} \bar{X} = \frac{K}{4\pi}\frac{\partial \varphi}{\partial n}\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{K}{8\pi}R^2\cos(n,x), \\ \bar{Y} = \frac{K}{4\pi}\frac{\partial \varphi}{\partial n}\frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{K}{8\pi}R^2\cos(n,y), \\ \bar{Z} = \frac{K}{4\pi}\frac{\partial \varphi}{\partial n}\frac{\partial \varphi}{\partial z} - \frac{K}{8\pi}R^2\cos(n,z), \end{cases}$$

wobei n die Richtung der inneren Normale bezeichnet.

Die Grenzpunkte des betrachteten Mediums liegen entweder an der Oberfläche eines leitenden Körpers oder an der Trennungsfläche zweier Isolatoren. Was die leitende Oberfläche betrifft, so ist es ersichtlich, dass infolge von

$$R = \frac{\partial \varphi}{\partial n} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial n}\cos(n,x) \quad \text{u. s. w.}$$

die Resultirende von $\bar{X}$, Y, Z durch die Kraft

$$(12)\quad \frac{K}{8\pi}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)^2$$

dargestellt wird, welche senkrecht zur leitenden Oberfläche vom leitenden Körper weg in den Isolator gerichtet ist. Wird die Möglichkeit der Trennung des Isolators vom Conductor ausgeschlossen, so kann man die erwähnte Resultirende als eine, sowohl auf den letzteren wie auf den ersteren, wirkende Kraft betrachten. Können aber der vorhandene Isolator und der Leiter voneinander getrennt werden, so tritt jedenfalls an die Stelle des verschobenen Isolators ein anderes dielectrisches Medium (oder endlich auch dasjenige, welches wir als das *Leere* bezeichnen). In diesem Falle müssen wir der die leitende Oberfläche angreifenden Kraft den Werth

$$\frac{K_0}{8\pi}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)^2$$

zuschreiben, wobei K_0 den dielectrischen Coefficienten des neu

eintretenden Mediums bezeichnet. Im Falle des *leeren* Raumes ist $K_0 = 1$ zu setzen.

An der Grenze zweier dielectrischer Medien, wo R überhaupt nicht mit n zusammenfällt, findet man für das eine der beiden Medien:

$$(13)\quad \begin{cases} F = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} = \dfrac{K}{8\pi} R^2, \\ F_n = F\cos(F,n) = \dfrac{K}{4\pi}\left(\dfrac{\partial\varphi}{\partial n}\right)^2 - \dfrac{K}{8\pi} R^2, \\ \cos(F,n) = \cos 2(R,n), \\ F_s = F\sin(F,n) = \dfrac{K}{4\pi}\dfrac{\partial\varphi}{\partial n}\dfrac{\partial\varphi}{\partial s}, \end{cases}$$

wobei s die Richtung bezeichnet, welche senkrecht zu n ist, d. h. in der Tangentialebene der Trennungsfläche und dabei in der Ebene von F und n liegt. Der zweite der beiden angrenzenden Isolatoren bedingt auch die Kräfte, welche auf die gegenseitige Grenzfläche wirken und welche ebenso wie (11), (12) und (13) sich ausdrücken lassen, indem man darin statt K und n die Bezeichnungen K' und n' einführt; dabei ist leicht zu ersehen, dass die Richtungen von n und n' einander entgegengesetzt sind und dass F und F', welche in dieselbe Ebene mit $n\,n'$ zu liegen kommen, mit dieser letzteren Richtung verschiedene Winkel bilden. Ist für die beiden sich berührenden Isolatoren die Möglichkeit der Trennung und des Auseinandergleitens ausgeschlossen, so findet man, dass die Resultirende der beiden Kräfte F und F' gleich $F_n - F'_n$ sein und in der Richtung von n wirken muss, da wegen der Stetigkeit von $\partial\varphi/\partial s$, $F_s = -F'_s$ ist. Beachtet man, dass

$$(14)\quad K\frac{\partial\varphi}{\partial n} - K'\frac{\partial\varphi'}{\partial n} = 0, \qquad R'^2 - R^2 = \left(\frac{\partial\varphi'}{\partial n}\right)^2 - \left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)^2,$$

So erhält man aus (13):

$$(15)\quad F_n - F'_{n'} = \frac{K'-K}{8\pi}\left[R^2 + \frac{K-K'}{K'}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)^2\right]$$

und ausserdem, wie schon früher bemerkt:

$$(16)\quad F_s = -F'_s.$$

Falls die beiden Isolatoren sich von einander trennen können, wirken die Kräfte F und F' gesondert auf die einzelnen von einander verschiebbaren Flächenelemente. Es kommt aber,

wie schon oben erklärt wurde, an die Stelle des weggeschobenen Isolators ein neues durch den Coefficienten K_0 charakterisirtes dielectrisches Medium, welches schon als unzertrennbar von den beiden Isolatoren betrachtet werden muss; dann geht die normale auf den Isolator K wirkende Flächenkraft in die folgende über:

$$(15) \qquad F_n - F_{n^0}^0 = \frac{K_0 - K}{8\pi}\left[R^2 + \frac{K - K_0}{K_0}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)^2\right].$$

Stellt man die sehr wahrscheinliche Hypothese auf, dass das von den leitenden Isolatoren untrennbare dielectrische Medium (oder die *Leere*) mit denselben so verbunden sei, dass die Möglichkeit des Aneinandergleitens dabei ausgeschlossen wäre, so fallen die Tangentialkräfte an den Grenzen der von einander verschiebbaren Isolatoren, wegen $F_s = -F_s^0$, wieder gleich Null aus.

Die Variation δW können wir ausserdem so transformiren, dass dieselbe nur durch Volumenintegrale ausgedrückt wird; demzufolge kann man auch die electrischen ponderomotorischen Kräfte sich als solche vorstellen, die auf alle Volumenelemente des Mediums vertheilt werden. Zieht man nämlich in Betracht, dass

$$(17)\quad \left\{\begin{aligned}
&-\int\int \frac{K}{8\pi} R^2 \left(\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z\right) dS \\
&= \int\int\int \frac{K}{8\pi} R^2 \left(\frac{\partial \delta x}{\partial x} + \frac{\partial \delta y}{\partial y} + \frac{\partial \delta z}{\partial z}\right) d\Omega \\
&+ \int\int\int \frac{R^2}{8\pi}\left(\frac{dK}{\partial x}\,\delta x + \frac{\partial K}{\partial y}\,\partial y + \frac{\partial K}{\partial z}\,\delta z\right) d\Omega \\
&+ \int\int\int \frac{K}{4\pi}\left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\,\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial \varphi}{\partial y}\,\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial z}\,\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x}\right) dx\right. \\
&\qquad + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\,\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial \varphi}{\partial y}\,\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial \varphi}{\partial z}\,\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial y}\right)\delta y \\
&\qquad \left. + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\,\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} + \frac{\partial \varphi}{\partial y}\,\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} + \frac{\partial \varphi}{\partial z}\,\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}\right)\delta z\right] d\Omega,
\end{aligned}\right.$$

wobei das dritte Volumenintegral des letzten Ausdrucks folgendermaassen transformirt werden kann

$$-\int\int \frac{K}{4\pi}\frac{\partial\varphi}{\partial n}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\delta x+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\delta y+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\delta z\right)dS$$

$$-\int\int\int \frac{K}{4\pi}\Bigg[\frac{\partial\varphi}{\partial x}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\delta x}{\partial x}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial\delta y}{\partial x}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\delta z}{\partial x}\right)$$

$$+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\delta x}{\partial y}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial\delta y}{\partial y}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\delta z}{\partial y}\right)$$

$$+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\delta x}{\partial z}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial\delta y}{\partial z}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\delta\varphi}{\partial z}\right)\Bigg]d\Omega;$$

so geht die Form (9) in die folgende über:

$$(18)\quad \left\{\begin{aligned}\delta W=\Sigma\int\int\int d\Omega\Bigg\{&\frac{K}{8\pi}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2\right]\frac{\partial\delta x}{\partial x}\\&+\frac{K}{8\pi}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2\right]\frac{\partial\delta y}{\partial y}\\&+\frac{K}{8\pi}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right]\frac{\partial\delta z}{\partial z}\\&-\frac{K}{4\pi}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\left(\frac{\partial\delta y}{\partial z}+\frac{\partial\delta z}{\partial y}\right)\\&-\frac{K}{4\pi}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\left(\frac{\partial\delta z}{\partial x}+\frac{\partial\delta x}{\partial z}\right)\\&-\frac{K}{4\pi}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\left(\frac{\partial\delta x}{\partial y}+\frac{\partial\delta y}{\partial y}\right)\Bigg\}.\end{aligned}\right.$$

Der Ausdruck (18) von δW stellt die Arbeit dar, welche von den auf jede Flächeneinheit der sämmtlichen Volumenelemente $d\Omega$ wirkenden normalen und tangentialen Druckkräften bei willkürlichen Elongationen und Scheerverschiebungen in den genannten Volumenelementen geleistet wird. Jede der drei normalen Flächenkräfte wird am entsprechenden Volumenelement durch die Coefficienten bei den willkürlichen Elongationen

$$\frac{\partial\delta x}{\partial x},\quad \frac{\partial\delta y}{\partial y},\quad \frac{\partial\delta z}{\partial z}$$

dargestellt; die Coefficienten der willkürlichen Scheerverschiebungen

$$\left(\frac{\partial\delta y}{\partial z}+\frac{\partial\delta z}{\partial y}\right),\quad \left(\frac{\partial\delta x}{\partial z}+\frac{\partial\delta z}{\partial x}\right),\quad \left(\frac{\partial\delta x}{\partial y}+\frac{\partial\delta y}{\partial x}\right)$$

Digitized by Google

drücken dagegen die entsprechenden tangentialen Flächenkräfte aus. Die beiden erwähnten Gattungen der electrischen Druckkräfte sind diejenigen, welche von Maxwell zuerst angedeutet wurden; diese Kräfte können bekanntlich durch ein System normaler Hauptkräfte ersetzt werden, welche das dielectrische Medium in der Richtung der Kraftlinien zusammendrücken und in der den letzteren senkrechten Richtung dehnen. Je nach der Grösse fallen alle Hauptkräfte gleich $(K/8\pi)R^2$ aus.

Betrachten wir nun die von v. Helmholtz eingeführte Bedingung, dass die dielectrischen Coefficienten infolge der durch die Verschiebungen δx, δy, δz hervorgerufenen *Verdichtung* des Dielectricums sich ändern sollten. Unter der Verdichtung verstehen wir den Werth von $\delta\varrho/\varrho$, wo ϱ die Dichtigkeit des vorhandenen Dielectricums bezeichnet, und

$$-\frac{\delta\varrho}{\varrho}=\frac{\partial\delta x}{\partial x}+\frac{\partial\delta y}{\partial y}+\frac{\partial\delta z}{\partial z}=\delta\vartheta \tag{19}$$

die cubische Ausdehnung vorstellt.

Der erwähnten v. Helmholtz'schen Bedingung gemäss, nimmt die Variation δK eine folgende Form an:

$$\delta K=-\frac{\partial K}{\partial x}\delta x-\frac{\partial K}{\partial y}\delta y-\frac{\partial K}{\partial z}\delta z+\frac{\partial K}{\partial\vartheta}\delta\vartheta; \tag{20}$$

man führe ausserdem die Bezeichnung ein:

$$\frac{\partial K}{\partial\theta}=-\frac{\partial K}{\partial\log\varrho}=-4\pi\theta, \tag{21}$$

wobei θ als eine Function der Coordinaten betrachtet werden kann. Nachher ist leicht zu ersehen, dass die neu eingeführte Art der Veränderlichkeit von K ein neues Glied im Ausdruck (17) oder (9) von δW ergiebt, von der Form

$$\left\{\begin{aligned}\delta_1 W&=-\Sigma\iiint\frac{R^2}{\delta\pi}4\pi\theta\,\delta\vartheta\,d\Omega\\&=-\Sigma\iiint R^2\frac{\theta}{2}\left(\frac{\partial\delta x}{\partial x}+\frac{\partial\delta y}{\partial y}+\frac{\partial\delta z}{\partial z}\right)d\Omega,\end{aligned}\right. \tag{22}$$

woraus man durch Partialintegration erhält:

$$(23)\begin{cases}\delta_1 W = \Sigma\int\int\int \frac{1}{2}\left[\frac{\partial(\theta R^2)}{\partial x}\delta x + \frac{\partial(\theta R^2)}{\partial y}\delta y + \frac{\partial(\theta R^2)}{\partial z}\delta z\right] d\Omega \\ + \Sigma\int\int R^2\,\frac{\theta}{2}\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds.\end{cases}$$

Aus (23) ersieht man, dass durch die neu eingeführte Veränderlichkeit von K neue ponderomotorische electrische Kräfte entstehen, welche man als von Helmholtz'sche Kräfte zu bezeichnen pflegt, und welche folgender Weise ausfallen:

1) Die Kräfte, welche an den inneren Punkten des Dielectricums angreifen und deren auf eine Volumeneinheit bezogene Componenten sind:

$$(24)\quad X_1 = \frac{1}{2}\frac{\partial(\theta R^2)}{\partial x},\quad Y_1 = \frac{1}{2}\frac{\partial(\theta R^2)}{\partial y},\quad Z_1 = \frac{1}{2}\frac{\partial(\theta R^2)}{\partial z};$$

2) die Kräfte, welche an den Elementen der Grenzoberfläche angreifen und deren auf eine Flächeneinheit bezogene Componenten sind:

$$(25)\quad X_1 = \frac{\theta}{2}R^2\cos(n,x),\quad Y_1 = \frac{\theta}{2}R^2\cos(n,y),\quad Z_1 = \frac{\theta}{2}R^2\cos(n,z),$$

wobei n die Richtung der inneren Normale bezeichnet.

Die durch die Componenten (25) gegebenen Grenzkräfte sind überall senkrecht zur Grenzoberfläche des betrachteten Dielectricums gerichtet. An der Grenzoberfläche der Leiter vergrössert die von Helmholz'sche Kraft die dort existirende Spannung $K/\delta\pi(\partial\varphi/\partial n)^2$ um die Grösse $\theta/2\,(\partial\varphi/\partial n)^2$. An der Trennungsfläche zweier dielectrischer Körper wirken auf jedes Flächenelement zwei entgegengesetzte neue Normalkräfte: $(\theta/R)2^2$ und $(\theta'/2)R'^2$. Erinnert man sich, dass

$$(26)\qquad R'^2 = R^2 - \left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)^2\frac{K'^2-K^2}{K'^2},$$

wobei n in das durch die Grössen R, K, θ characterisirte Dielectricum hinein gerichtet ist, so findet man die Resultirende der beiden erwähnten Normalkräfte, in der Richtung von n:

$$(27)\qquad \frac{\theta}{2}R^2 - \frac{\theta'}{2}R'^2 = \frac{R^2}{2}(\theta-\theta') + \frac{\theta'}{2}\frac{K'^2-K^2}{K'^2}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)^2.$$

Falls die beiden Isolatoren voneinander getrennt werden können, kommen, ebenso wie im Falle der Maxwell'schen Kräfte, statt (27) die Kräfte zum Vorschein, welche auf die

Digitized by Google

voneinander verschiebbaren Grenzelemente wirken und in folgender Form ausgedrückt werden können:

$$\frac{R^2}{2}(\theta-\theta_0)+\frac{\theta_0}{2}\frac{K_0^2-K^2}{K_0^2}\left(\frac{\partial q}{\partial n}\right)^2, \tag{27'}$$

wobei θ_0 und K_0 auf ein neu hinzutretendes, vom Isolator untrennbares Medium bezogen sind. Ist das letzte Medium der *leere* Raum, so geht (27) in $(R^2/2)\theta$ über.

Ausserdem ist aus (22) ersichtlich, dass die v. Helmholtz'schen Kräfte in jedem Volumenelement Normalkräfte (Dehnungen) $-(\theta/2)R^2$ hervorrufen, welche als supplementäre im Innern des Dielectricums wirkende hydrostatische Drucke von der Grösse $(\theta/2)R^2$ betrachtet werden können.

Zum Schluss wollen wir noch die von Korteweg[1]) gemachte Voraussetzung in Betracht ziehen, dass die dielectrischen Coefficienten infolge der Elongationen des Dielectricums je nach der Richtung der Kraftlinien oder senkrecht zu denselben sich verschieden ändern. Diese Voraussetzung führt, wie Kirchhoff zeigte, neben dem v. Helmholtz'schen Coefficienten noch einen neuen ein, der die Abhängigkeit des K von den Elongationen λ des Mediums in der Richtung der Kraftlinien charakterisiren soll. Setzt man

$$\frac{\partial K}{\partial \lambda}=-4\pi\gamma^{2}), \tag{28}$$

so nimmt dadurch die Variation δK eine neue Form an:

$$\delta K=-\frac{\partial K}{\partial x}\delta x-\frac{\partial K}{\partial y}\delta y-\frac{\partial K}{\partial z}\delta z-4\pi\theta\delta\vartheta-4\pi\gamma\delta\lambda. \tag{29}$$

Wir ersehen also, dass die Kirchhoff'sche Bedingung zu einem neuen additiven Glied $\delta_2 W$ im Ausdruck der Variation von W führt, und zwar so, dass

$$\delta_2 W=-\Sigma\iiint R^2\frac{\gamma}{2}\delta\lambda\, d\Omega. \tag{30}$$

Zieht man weiter in Betracht, dass, wie leicht zu ersehen ist:

---

1) Korteweg, Wied. Ann. 9. p. 48. 1880.

2) Nach der Bezeichnungsweise von Kirchhoff ist $\theta=\varkappa'$, $\gamma=\varkappa''$, nach Lorberg ist $\theta=\beta$, $\gamma=\alpha-\beta$, nach Korteweg ist $4\pi\theta=x_2$, $4\pi\gamma=x_1-x_2$.

$$(31)\quad \left\{\begin{aligned} \delta\lambda \cdot R^2 = {} & \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 \frac{\partial\,\delta x}{\partial x} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 \frac{\partial\,\delta y}{\partial y} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 \frac{\partial\,\delta z}{\partial z} \\ & + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\left(\frac{\partial\,\delta y}{\partial z} + \frac{\partial\,\delta z}{\partial y}\right) + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\left(\frac{\partial\,\delta z}{\partial x} + \frac{\partial\,\delta x}{\partial z}\right) \\ & + \frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\left(\frac{\partial\,\delta x}{\partial y} + \frac{\partial\,\delta y}{\partial x}\right), \end{aligned}\right.$$

so kommt man zum folgenden Ausdruck für $\delta_2 W$:

$$(32)\quad \left\{\begin{aligned} \delta_2 W = {} & -\iiint R^2 \frac{\gamma}{2}\,\delta\lambda\, d\Omega \\ = {} & \Sigma\iiint d\Omega\,\frac{1}{2}\Big\{\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\gamma\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\gamma\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\gamma\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right]\delta x \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\gamma\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\gamma\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\gamma\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right]\delta y \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\gamma\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\gamma\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\gamma\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right]\delta z \\ & + \Sigma\iint dS\,\frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial n}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\delta y + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\delta z\right). \end{aligned}\right.$$

Daraus lassen sich folgende Kirchhoff'sche Kräfte ableiten: 1. die Kräfte, welche auf jedes Volumenelement im Innern des Mediums wirken und deren auf die Volumeneinheit bezogene Componenten sind:

$$(33)\quad \left\{\begin{aligned} X_2 &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right), \\ Y_2 &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right), \\ Z_2 &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right); \end{aligned}\right.$$

2. die Kräfte, welche auf Flächenelemente der Grenzoberfläche wirken und deren auf die Flächeneinheit bezogene Componenten sind:

$$(34)\quad \bar{X}_2 = \frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial n}\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \qquad \bar{Y}_2 = \frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial n}\frac{\partial\varphi}{\partial y}, \qquad \bar{Z}_2 = \frac{\gamma}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial n}\frac{\partial\varphi}{\partial z}.$$

An der leitenden Grenzoberfläche fällt die Resultirende der Kräfte (34) gleich $(\gamma/2)R^2$ aus und wirkt in derselben Richtung wie die Maxwell'sche electrische Spannungskraft. An der

Digitized by Google

Trennungsoberfläche zweier dielectrischer Medien ergiebt sich zuerst die vom ersten Medium hervorgerufene Resultirende:

$$(34) \qquad F_2 = \sqrt{X_2^2 + Y_2^2 + Z_2^2} = \frac{\gamma}{2} R \frac{\partial \varphi}{\partial n},$$

deren Richtung mit der von R zusammenfällt. Multiplicirt man nämlich die Ausdrücke (34) resp. mit $\cos(n, x)$, $\cos(n, y)$, $\cos(n, z)$ und addirt, so erhält man:

$$(36) \qquad F_2 \cos(F_2, n) = \frac{\gamma}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)^2,$$

woraus infolge des (35) man findet:

$$(37) \qquad \cos(F_2, n) = \frac{1}{R} \frac{\partial \varphi}{\partial n} = \cos(R, n).$$

Die andere zur Normale n senkrechte Componente von F_2 ergiebt sich gleich

$$(38) \qquad F_2 \sin(F_2, n) = \frac{\gamma}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial n} \frac{\partial \varphi}{\partial s},$$

wo s die Richtung bezeichnet, welche senkrecht zur Normale in der Ebene der letzteren und der Kraft R liegt. Aehnliche Ausdrücke findet man für die an demselben Flächenelement wirkenden Grenzkräfte, welche vom zweiten anstossenden und durch die Grössen K' und γ' charakterisirten Medium herrühren:

$$(39) \quad F_2'' \cos(F_2'', n') = \frac{\gamma'}{2} \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial n'}\right)^2, \qquad F_2'' \sin(F_2'', n') = \frac{\gamma'}{2} \frac{\partial \varphi'}{\partial n'} \frac{\partial \varphi'}{\partial s};$$

da aber

$$(49) \qquad \frac{\partial \varphi'}{\partial s} = \frac{\partial \varphi}{\partial s} \quad \text{und} \quad K \frac{\partial \varphi}{\partial n} + K' \frac{\partial \varphi'}{\partial n'} = 0,$$

so erhält man:

$$(41) \qquad \begin{cases} F_2'' \cos(F_2'', n') = \dfrac{\gamma'}{2} \dfrac{K^2}{K'^2} \left(\dfrac{\partial \varphi}{\partial n}\right)^2, \\ F_2'' \sin(F_2'', n) = -\dfrac{\gamma'}{2} \dfrac{K}{K'} \dfrac{\partial \varphi}{\partial n} \cdot \dfrac{\partial \varphi}{\partial s}. \end{cases}$$

Falls für die beiden Isolatoren die Möglichkeit der Trennung und des Aneinandergleitens ausgeschlossen ist, so ergeben die beiden tangentialen Flächenkräfte (41) und (38) eine Resultirende:

$$(42) \quad F_2 \sin(F_2, n) + F_2'' \sin(F_2'', n') = \left(\frac{\gamma}{2} - \frac{\gamma'}{2} \frac{K}{K'}\right) \frac{\partial \varphi}{\partial n} \frac{\partial \varphi}{\partial s}.$$

Die in der Richtung von n ausfallende Resultirende der beiden Normalkräfte (41) und (36) ergiebt sich dabei gleich

$$(43) \qquad F_2 \cos(F_2, n) - F_2'' \cos(F_2'', n') = \left(\frac{\gamma}{2} - \frac{\gamma'}{2}\frac{K^2}{K'^2}\right)\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)^2.$$

Ist aber die Möglichkeit der oben erwähnten Bewegungen vorhanden, so kommen an der Trennungsoberfläche der beiden voneinander trennbaren Medien folgende Kräfte zum Vorschein:
1. Eine Normalkraft

$$(44) \qquad \left(\frac{\gamma}{2} - \frac{\gamma_0}{2}\frac{K^2}{K_0^2}\right)\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)^2,$$

2. und eine Tangentialkraft

$$(45) \qquad \left(\frac{\gamma}{2} - \frac{\gamma_0}{2}\frac{K}{K_0}\right)\frac{\partial \varphi}{\partial n}\frac{\partial \varphi}{\partial s},$$

wobei K_0 und γ_0 auf das an die Stelle des weggeschobenen Isolators und vom Isolator (K, γ) untrennbare Medium sich beziehen. Für den *leeren* Raum ist K_0 gleich Eins und γ_0 gleich Null zu setzen.

Es ist endlich leicht zu ersehen, dass die Kirchhoff'schen Kräfte folgende je drei Normal- und Tangentialdrucke zu den übrigen Maxwell'schen und v. Helmholtz'schen Druckkräften beitragen:

$$(46) \qquad \begin{cases} \frac{\gamma}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2, & \frac{\gamma}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2, & \frac{\gamma}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2, \\ -\frac{\gamma}{2}\frac{\partial \varphi}{\partial y}\frac{\partial \varphi}{\partial z}, & -\frac{\gamma}{2}\frac{\partial \varphi}{\partial z}\frac{\partial \varphi}{\partial x}, & \frac{\gamma}{2}\frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial \varphi}{\partial y}. \end{cases}$$

Kiew, Juni 1894.

Digitized by Google

3. *Ueber Thermoelemente aus Metallen und Salzlösungen; von August Hagenbach.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—9.)

I. Geschichtliches.

Die ersten Versuche, die wohl über Thermoströme zwischen Metallen und Electrolyten angestellt wurden, sind die von Walker.[1]) Er unterschied nur die Richtung des Stromes, der beim gleichzeitigen Eintauchen eines heissen und eines kalten Platindrahtes in einen Electrolyten entstand. Aehnliche Versuche sind von Faraday[2]) ausgeführt worden, nur mit dem Unterschiede, dass er nicht den einen Draht, sondern den einen Theil der Flüssigkeit erwärmte und Drähte von gleicher Temperatur einsenkte. Sehr ausgedehnte Versuche mit allen möglichen Metallen und Electrolyten sind von Gore[3]) gemacht worden. Er fand eine Abhängigkeit von der Concentration der Lösung. Um die Störungen, die beim Eintauchen der Electroden eintraten, zu vermeiden, stellte Hr. Bouty[4]) seine Versuche so an, dass er direct die eine Contactstelle zwischen Metall und Flüssigkeit erwärmte. Seine Messungen beziehen sich hauptsächlich auf Thermoelemente von Metallen und Lösungen von Salzen, welche die betreffenden Metalle enthalten. Er findet die Thermokraft als der Temperaturdifferenz $t_1 - t_2$ proportional, und stellt sie dar als eine geradlinige Function $f = a + m(t_1 - t_2)$. Er gibt in seinen Resultaten die Werthe an, welche der Coefficient m bei den verschiedenen Lösungen annimmt. Es liegt von ihm auch eine ganze Anzahl von Messungen von Thermokräften zwischen Platinelectroden und Electrolyten vor. Ueberall findet er die Thermokraft unabhängig von der Concentration. Auf seine Messungen mit Platinelectroden werde ich später noch zurückkommen.

1) Walker, Pogg. Ann. **4.** p. 327. 1825.

2) Faraday, Exp. Res. Ser. **17.** p. 1932. 1840.

3) Gore, Proc. Roy. Soc. **37.** p. 251. 1884; G. Wiedemann, Lehre der Electr. **2.** p. 304—313. 1894.

4) Bouty, Journ. de phys. **9.** p. 229; Compt. rend. **90.** p. 918.

Sehr eingehend sind von Hrn. Ebeling[1]) Thermoketten von Kupfer und Zink mit einigen Salzen dieser Metalle untersucht worden. Aus seinen Zahlen geht unzweideutig die Abhängigkeit von der Concentration hervor. Er findet, dass die Maxima der Thermokräfte für Salze mit derselben Säure an gleicher Stelle liegen und dass diese Stellen zusammenfallen mit den Maximis der Leitfähigkeit.

Es schien mir nun nicht uninteressant zu sein, die Versuche von Ebeling zu controlliren, wodurch ich zugleich ein Maass der Genauigkeit meiner Messmethode erhielt, und dann die vorliegenden Versuche Bouty's mit Platinelectroden zu prüfen und weiter auszuführen.

II. Beschreibung des Apparates.

Bevor ich zu der Beschreibung des Apparates selbst übergehen kann, muss ich eine Anzahl von Maassregeln hervorheben, die sich aus den Vorversuchen ergaben und die bei der Construction des Apparates berücksichtigt werden mussten.

Die Thermoketten mit Platinelectroden zeigten keine so einfache Abhängigkeit von der Temperatur, wie diejenigen mit den Metallen als Electroden, welche als Ionen in den Lösungen vorhanden sind. Infolgedessen musste man nicht nur, wie Ebeling that, nur für eine oder zwei bestimmte Temperaturunterschiede die Messungen machen können, sondern für jede beliebige Temperatur in dem zu untersuchenden Intervall. Ferner haben fast sämmtliche Elemente einen zeitlichen Gang, und zwar diejenigen mit Platinelectroden meistens keinen unbedeutenden. Diese beiden Thatsachen bestimmten mich, die Ablesungen während der Erwärmung selbst zu machen, und nicht nach längerem Stehenlassen auf einem constanten Temperaturunterschied, wie die von Hrn. Ebeling ausgeführt worden ist. Andererseits erkannte ich aber, dass jede Erschütterung oder Bewegung sowohl der Electrode wie auch der Lösung die Genauigkeit sehr beeinträchtigte, ja in vielen Fällen die Messung geradezu unmöglich machte. Ich will hier nur erwähnen, dass z. B. das Herausnehmen und Wiederhereinsenken einer Platinelectrode in eine Kupfer-

1) Ebeling, Wied. Ann. **30.** p. 530. 1887.

chloridlösung Potentialdifferenzen bis zu 0,05 Volt hervorbringen kann, und dass sehr lange Zeit vergeht, bis die vorherige electromotorische Kraft sich wieder hergestellt ist. Was übrigens die Störungen, welche bei der Bewegung der Electrode oder Lösung eintreten, verursacht, ist nicht bekannt; wahrscheinlich ist der Grund in der Veränderung der Grenzfläche zu suchen. Auf die diesbezüglichen Versuche werde ich bei der Beschreibung des Thermoelementes $Pt|CuCl_2|Pt$ noch zurückkommen.

Der einfache Apparat Hrn. Ebeling's, der aus zwei vertical stehenden cylinderförmigen Glasgefässen, verbunden durch eine horizontale Röhre, bestand, musste etwas abgeändert werden. Es ist leicht einzusehen, dass in diesem Apparat während der Erwärmung Strömungen in der Lösung entstehen müssen, da der erwärmte Theil derselben infolge des leichteren specifischen Gewichtes in die Höhe steigt. Bei den Versuchen von Ebeling hatte dies nichts zu bedeuten, da er die Potentialdifferenzen erst maass, nachdem das Element längere Zeit auf constanter Temperaturdifferenz und somit die Lösung jedenfalls bewegungslos war.

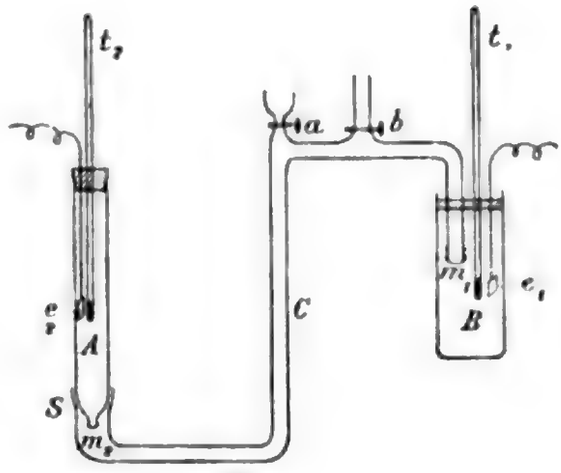


Fig. 1.

Für meinen Zweck musste ich die Strömungen vollständig zu vermeiden suchen, und ich construirte das Element deshalb folgendermaassen:

Die beiden cylinderförmigen Gefässe *A* und *B* (Fig. 1) waren getrennt construirt und durch einen Heber *C* verbunden, welcher in das auf constanter Temperatur zu haltende Gefäss *B* von oben eingeführt war, während er an das zu erwärmende Gefäss *A* unten durch einen Glasschliff *s* angeschlossen wurde. Um das Füllen und Reinigen des Hebers zu erleichtern, wurden die beiden Ansätze *a* und *b* angebracht, die selbstverständlich durch Hähne verschliessbar sein mussten. Das Gefäss *A* war mit einem mit Paraffin überzogenen Korke verschlossen, durch den zwei Löcher gebohrt waren, wodurch das Thermometer t_2

und die Electrode e_2 in die Lösung eingeführt waren. Das kalte Gefäss B war mit einer Wachsplatte bedeckt und durch seine drei Durchbohrungen gingen der Heber C, das Thermometer t_1 und die Electrode e_1. Der ganze Apparat war aus Glas construirt und hatte folgende Dimensionen. A war 15 cm lang mit einem Durchmesser von 2 cm. B hatte eine Länge von 11 cm und einen Durchmesser von 3 cm. Der Heber war 22 cm hoch und seine horizontalen Stücke betrugen 8 cm.

Da ich meine Beobachtungen während der Erwärmung machen wollte, war es nöthig, eine Heizvorrichtung zu haben, durch welche der eine Theil der Lösung gleichmässig von allen Seiten erwärmt wurde, sodass zu gleicher Zeit der ganze erwärmte Theil auf gleicher Temperatur war. Dies erreichte ich durch folgende Einrichtung:

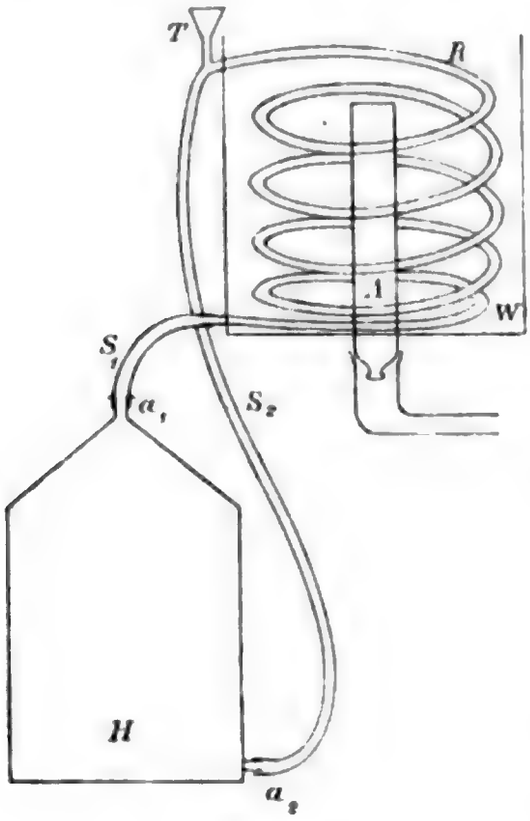


Fig. 2.

In Fig. 2 stelle A wieder das Glasgefäss mit der zu erwärmenden Lösung wie in Fig. 1 vor. Ungefähr 0,5 cm von der Wand des aus Messingblech bestehenden Gefässes W lief eine Röhre R in einer Anzahl Windungen die Wand entlang von oben nach unten. Die Erwärmung dieses Wasserbades geschah nach dem Princip einer Wasserheizung. W war 15 cm hoch und 12 cm breit. H war ein ziemlich grosses Blechgefäss mit zwei Ansätzen a_1 und a_2, welche, wie angedeutet ist, durch Schläuche S_1 und S_2 mit der Röhre R verbunden waren. Das Wasserbad W wurde fast bis zum oberen Rande von A, H sammt der Röhre R bis zum Trichter T vollständig mit Wasser gefüllt. H wurde mit einem Gasbrenner erhitzt; alsdann stieg das warme Wasser empor, durchlief S_1 und R_1, wobei es seine Wärme an das Wasserbad W abgab und sank durch S_2 wieder herunter in das Gefäss H. Der Trichter T

musste aufgesetzt werden wegen der zunehmenden Dampfspannung während der Heizung. Die Circulation ging ganz von selbst und konnte beliebig regulirt werden, je nachdem man stärker oder schwächer heizte. Dadurch, dass das warme Wasser von unten zugeführt wurde, mischte sich das Wasser in *W* von selbst und, ohne dass die angebrachte Rührvorrichtung im Wasserbade benutzt wurde, war die Erwärmung in *A* so gleichmässig, dass der Temperaturunterschied des obersten und untersten Theiles der erwärmten Lösung gewöhnlich nicht nachweisbar war und nie über 0,2° C. betrug, sodass wohl mit Recht behauptet werden darf, dass die ganze Fläche der ca. 2 cm langen Electrode sich auf gleicher Temperatur befand und also auch die Lösung während der Erwärmung vollkommen in Ruhe war. Das zweite Gefäss *B* des Elementes befand sich in einem Wasserbade gleicher Construction. Dieses Wasserbad musste auf constanter Temperatur gehalten werden, wozu die Wasserleitung an das Schlangenrohr angeschlossen wurde. Weil die Wasserleitungstemperatur niedriger war als die Zimmertemperatur, wurde die Wasserleitung selbstverständlich oben an das Kühlrohr angeschlossen, sodass auch hier sich die Temperatur im ganzen Wasserbade von selbst ausglich. Ein auf 0,2° C. getheiltes Thermometer im Wasserbade gestattete jederzeit nachzusehen, ob die Temperatur im ganzen Wasserbade die gleiche war, d. h. ob die Wasserleitungstemperatur sich geändert hatte oder nicht; wo nicht, konnte durch einen darin vorhandenen Rührer nachgeholfen werden.

Ein Nachtheil dieses Apparates beruht in der unsymmetrischen Anordnung. Es ist nämlich nicht möglich, das Gefäss *A* auf constanter Temperatur zu halten und *B* zu erwärmen, ohne dass Strömungen entstehen; und manchmal wäre es erwünscht, eine Messung auf beide Arten auszuführen, ohne an dem Elemente etwas ändern zu müssen. In meinem Apparate musste ich zu diesem Zweck die Electroden vertauschen, was bedeutende Zeit in Anspruch nahm, weil ich dann das Element wieder längere Zeit musste stehen lassen, bevor ich mit der Versuchsreihe beginnen konnte.

III. Material.

a) Lösungen.

Die Salze waren alle von Kahlbaum als chemisch rein bezogen und wurden zum Theil vor dem Gebrauche umkrystallisirt. Die Lösungen wurden mit Ausnahme einiger Chromalaunconcentrationen gekocht. Schon Gore und Bouty erkannten, dass es darauf ankommt, ob man die Versuche mit gekochten oder ungekochten Lösungen anstellt. Ich werde auf diese Erscheinung noch zurückkommen bei den drei Elementen Pt|Chromalaun|Pt, Pt|$CuCl_2$|Pt und Pt|$CdCl_2$|Pt.

Die *specifischen Gewichte* wurden mit dem Pyknometer bestimmt und die Procentgehalte aus den Tabellen von Landolt berechnet, ausser bei Cadmiumsulfat, wofür ich keine Tabelle finden konnte. Hier bestimmte ich den Gehalt direct durch Wägungen. Die Kupferchloridlösungen wurden electrolytisch analysirt. Durch eine Lösung, die mit oxalsaurem Ammonium versetzt war, wurde nach Zusatz von etwas Oxalsäure ein electrischer Strom geleitet, bis sich auf der einen Platinelectrode alles Kupfer niedergeschlagen hatte, was der Fall war, wenn man mit Ferrocyankalium keinen Niederschlag mehr erhielt. Aus dem Gewichte des Kupferniederschlages konnte man den Gehalt an wasserfreiem Salze berechnen. Ich fand die Thatsache, welche schon Hr. Holland[1]) bemerkte, bestätigt, dass die so erhaltenen Procentgehalte sämmtlich grösser sind, als die aus den Tabellen nach dem specifischen Gewichte gefundenen. Dies findet wohl darin seine Erklärung, dass das gewöhnlich für wasserfrei gehaltene Salz noch etwas Wasser enthält. Bei den höheren Concentrationen betragen die Abweichungen bis 5 Proc., während zwei Analysen derselben Lösung um weniger als 1 Proc. von einander differirten. Bei den Cadmiumsalzen wurden die verdünnten Concentrationen durch Verdünnen einer starken Concentration gewonnen, während bei allen anderen Salzen jede Lösung neu zusammengesetzt wurde.

Die genauer *untersuchten Substanzen* waren Chloride und Sulfate. Nach meinen Erfahrungen scheint es mir unmöglich, bei jedem beliebigen Thermoelement erfolgreiche Messungen

1) Holland, Wied. Ann. **50.** p. 349. 1893.

zu erreichen. Es sind unzweifelhaft bei vielen Combinationen anderweitige Störungen vorhanden, die so gross sind, dass sie die Erscheinung der Thermoelectricität trüben oder sogar vollständig verdecken, und zwar auch bei Elementen, wo keine nachweisbare chemische Einwirkung stattfindet. Eine Anzahl von Lösungen gaben mit Platinelectroden ungenügende oder überhaupt keine Resultate; so habe ich z. B. mit den Nitraten nichts anfangen können. Auch die Nickelsalze, selbst mit Nickelectroden, gaben keine annehmbaren Werthe. Bouty untersuchte das Thermoelement Ni|$NiSO_4$ Ni und fand, dass mit steigender Temperatur die Thermokraft negativ wird, d. h. dass der Thermostrom von der kalten Electrode aussen zur warmen geht. Ich habe die Versuche wiederholt, erhielt aber bald eine positive, bald eine negative Thermokraft, je nachdem ich die Electroden und die Lösung behandelte. Ich möchte hier beifügen, dass Thermoelemente zwischen Metallen, sobald Nickel dabei ist, ebenfalls eigenthümliche Erscheinungen zeigen.[1]) Das Element Co|$CoSO_4$|Co ergab eine negative Thermokraft, allein es war viel zu unconstant, als dass man es genauerer Messung hätte unterziehen können. Auch die Silbersalze scheinen keine sehr genauen Resultate zu liefern. Es wäre für mich auch von Interesse gewesen, zum Vergleiche mit den Sulfaten und den Chloriden die Säuren allein zu untersuchen, also die Elemente Pt|H_2SO_4|Pt und Pt|HCl|Pt, aber beim ersteren betrug die Inconstanz bis 0,6 Dan. und beim letzteren bis 0,1 Dan., also mehr als jegliche Thermokraft.

b) Electroden.

Schon Ebeling weist darauf hin, dass es unmöglich ist, zwei Electroden so vollständig gleich herzustellen, dass ihre Potentialdifferenz Null ist. Man muss sich damit begnügen die Electroden so zu bereiten, dass ihre anfängliche electromotorische Kraft möglichst constant bleibt, und dies ist allerdings gewöhnlich nur der Fall, wenn die Anfangspotentialdifferenz nicht gross ist.

Am wenigsten Schwierigkeiten hatte ich mit dem amalgamirten Zink in Zinkchlorid. Durch vollständiges Amal-

1) Wiedemann, Lehrb. der Electr. **2.** p. 287. 1894.

gamiren und nachheriges Abspülen mit einer Lösung von $ZnCl_2$ konnte die Potentialdifferenz auf wenige Zehntausendstel Daniell gebracht werden. Etwas mehr zeigte unamalgamirtes Zink in Zinkvitriollösung. Die Electroden wurden unmittelbar vor dem Gebrauch mit einer Glasscherbe abgeschabt. Die Zinksulfatlösung greift aber das unamalgamirte Zink etwas an und dadurch wurde selbstverständlich die anfängliche Potentialdifferenz etwas geändert. Sehr ähnlich verhielt es sich mit den Kupferelectroden. Diese wurden geglüht und glühend in Methylalkohol getaucht. Die Cadmiumelectroden wurden wie die unamalgamirten Zinkelectroden behandelt und verhielten sich auch sehr ähnlich.

Die Gestalt der Electroden war für Zn und Cd die gewöhnliche Stangenform, für Cu zum Theil Drahtform, zum Theil Plattenform von ca. $^1/_2$ cm Breite und 2 cm Länge; letztere verhielten sich eher vortheilhafter.

Am meisten Schwierigkeiten boten die Platinelectroden. Ich gebrauchte zwei kleine Platten von etwa 2 cm Länge und 1 cm Breite, die an Platindrähte angeschweisst waren. Es zeigte sich sehr bald, dass es unmöglich war, mit Sicherheit sehr kleine Anfangspotentialdifferenzen zu erlangen. Nach vielen Versuchen ergab sich folgende Behandlung der Platinelectroden als zweckmässigste. Nach einander Kochen mit destillirtem Wasser, concentrirter Salpetersäure, wieder mit destillirtem Wasser und zuletzt mit Alkohol. Hierauf wurden sie etwa 10 Minuten am Blasebalg in der Stichflamme bis zur Weissgluth erhitzt und dann in einen Exsiccator gebracht, der ausgepumpt werden konnte. Nachdem sie ungefähr eine Stunde im Vacuum gewesen waren, wurden sie mit einem Theil der nachher zu gebrauchenden Lösung abgespült und endlich in das Element gebracht. Selbstverständlich mussten beide Electroden miteinander genau der gleichen Behandlung unterzogen werden. Manchmal gelang es dadurch, dass die Electroden längere Zeit eine kleine und zugleich sehr constante Potentialdifferenz behielten. So konnte ich z. B. sämmtliche Versuche mit Cadmiumsulfat, mit Ausnahme der hohen Concentrationen, ausführen, ohne dass sich die Electroden wesentlich änderten, und es nicht nöthig war, diese ziemlich zeitraubende Behandlung jedesmal zu wiederholen. Ausser-

dem gab es noch ein anderes Mittel, die Electroden auszugleichen; es bestand darin, dass man die Electroden in einer Lösung, aussen durch einen Draht verbunden, d. h. also als Element längere Zeit kochte und nachher einige Tage stehen liess. Durch einfachen Kurzschluss im Thermoelement bei gewöhnlicher Temperatur konnte nichts erreicht werden, denn sobald der Stromkreis wieder geöffnet war, verschwand die Polarisation nach und nach wieder. Eine Messung wurde gar nicht ausgeführt, wenn die Anfangspotentialdifferenz grösser was als 0,02 Dan. Bei weitaus den meisten Versuchen betrug sie weniger als 0,01 Dan. Es ist dies zwar immerhin noch ziemlich viel, hingegen wenn man bedenkt, dass ohne diese Behandlung dieselbe leicht zehnmal grösser wird, so ist das Resultat befriedigend. Ueberhaupt kommt es ja gar nicht auf die Potentialdifferenz selbst, sondern auf deren Schwankungen während einer Versuchsreihe an. Diese waren bei den so präparirten Electroden sehr gering bei $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $CoSO_4$ und $ZnSO_4$, selten über 0,002 Dan. Etwas grösser waren sie bei $CdSO_4$ und $CuSO_4$, bis zu 0,006 Dan., sehr ungleich bei $CdCl_2$ und den concentrirten Lösungen von $CuCl_2$, worauf ich übrigens später noch zu sprechen komme, denn hier lagen die Aenderungen der electromotorischen Kräfte nicht an der Aenderung der Electrodenoberflächen, sondern der Lösungen.

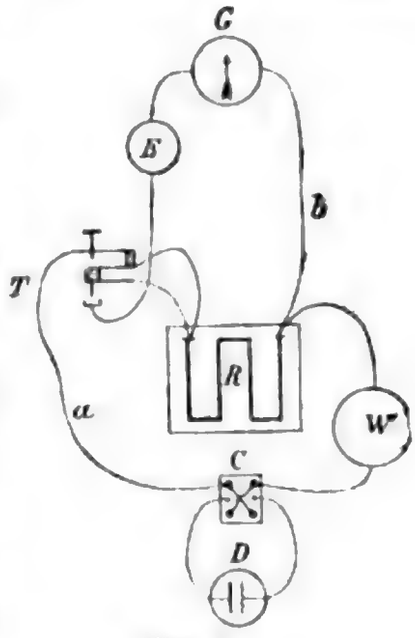


Fig. 3.

IV. Versuchsanordnung.

Um die Potentialdifferenzen zu messen, wandte ich die du Bois-Reymond'sche Compensationsmethode an. Die neben stehende Fig. 3 diene zur näheren Erklärung. Als compensirendes Element benutzte ich ein Normaldaniell *D*, welches durch den Commutator *C*, den Widerstand *W* von 10000 Ohm und den Rheostaten *R* den Stromkreis *a* bildete. Von den beiden Enden des Rheostaten zweigte der zweite Stromkreis *b* ab, der das Galvanometer *G* und das Thermoelement *E* enthielt. Um die Polarisation im Thermoelemente

zu vermeiden, wurde der Doppeltaster T eingeschaltet, bei dessen Schluss zuerst der Stromkreis a und unmittelbar darauf b geschlossen wurde. Als Galvanometer diente ein Siemens'sches mit einem Hufeisenmagnet. Seine beiden Rollen hatten einen Widerstand von 1638 und 1729, zusammen 3367 Siemens'schen Einheiten. Es wurde mit zwei Magneten ziemlich stark astasirt, sodass es für 0,0001 Dan. ca. 10 Scalentheile Ausschlag gab.

Das *Normaldaniell* bestand aus nicht amalgamirtem Zink in concentrirter Zinkvitriollösung und Kupfer in concentrirter Kupfervitriollösung, verbunden durch einen mit zwei Membranen verschlossenen Heber mit concentrirtem Zinksulfat. Das Zink wurde jedesmal vor dem Gebrauch mit einer Glasscherbe abgeschabt und das Kupfer, bestehend aus einer Drahtspirale, geglüht und glühend in Methylalkohol getaucht. Die Lösung des Hebers musste etwa alle vier Tage erneuert werden. Nach dem Gebrauch wurde das Element auseinandergenommen, d. h. die Electroden und der Heber herausgehoben und die Gefässe mit den Lösungen zugedeckt. Die electromotorische Kraft dieses Elementes beträgt 1,060 Volt (Kittler[1]) 1,059; Des Coudres 1,060 und 1,061). Der Rhoestat R hatte 11000 Ohm und der kleinste einzuschaltende Widerstand betrug 1 Ohm. Da nun der Widerstand W 10000 Ohm betrug, so war die kleinste durch Compensation zu messende Potentialdifferenz 0,0001 Dan., und dafür hatte ich im Galvanometer einen Ausschlag von 1 cm, der also noch so bedeutend war, dass auch bei sehr kurzem Schliessen des Tasters T das Galvanometer reagirte.

Ebeling gibt bei seinen Resultaten die Zahlen bis auf 0,000 001 Volt an, hingegen sieht man z. B. aus seiner Tabelle für $Zn_{(a)}|ZnSO_4|Zn_{(a)}$, dass die letzten beiden Ziffern unsicher sind. Da aber bei den Elementen, die ich untersuchte, die Unsicherheit oft noch eine grössere ist, besonders auch bei den höhern Temperaturen, so begnügte ich mich, die Zahlen auf vier Decimalen anzugeben.

1) Kittler, Müller-Pouillet. **3.** p. 433.

V. Verlauf einer Versuchsreihe.

Nachdem die Lösung zubereitet und das Element total gereinigt war, wurde es zusammengestellt und sich selbst überlassen. Mit den Messungen konnte erst nach einiger Zeit, bei den Elementen mit Platinelectroden erst nach einigen Stunden begonnen werden, da die Elemente zuerst inconstant waren. Deshalb wurde das Thermoelement gewöhnlich am Abend zusammengestellt, und am anderen Morgen begann ich mit der Versuchsreihe. Zuerst wurde die schon bestehende Potentialdifferenz und deren Richtung bestimmt. Ich möchte hier erwähnen, dass ich mit den früheren Beobachtern die Thermokraft positiv nenne, wenn die warme Electrode sich aussen positiv gegen die kalte ladet. Die Grösse der electromotorischen Kraft wurde dadurch bestimmt, dass im Widerstandskasten R soviel Widerstand eingeschaltet wurde, bis beim Schliessen des Tasters T das Galvanometer in Ruhe blieb. Es ist die zu messende electromotorische Kraft

$$e = \frac{R}{W} \text{ Dan.}$$

Blieb nun diese zuerst gemessene electromotorische Kraft ohne Temperaturänderung während einer halben Stunde constant, oder zeigte sie wenigstens nur kleine Schwankungen, so wurde das eine Wasserbad durch die früher beschriebene Wasserheizung langsam und gleichmässig erwärmt. Die *Erwärmung* musste langsam von statten gehen, denn, wie auch schon Bouty beobachtete, verursacht schnelles Erwärmen bedeutende Störungen. Wurde z. B. die Erwärmung unterbrochen und erst einige Zeit nachher wieder fortgesetzt, so lagen die während des Stillstandes gefundenen Werthe bei einigen Elementen ganz unregelmässig, was übrigens zu erwarten ist bei einem Elemente, welches einen zeitlichen Gang aufweist. Bei meinen Versuchen dauerte die Erwärmung von 20° auf 80° C. durchschnittlich 2 Stunden.

Die *Messungen* wurden in beliebigen Intervallen, bei den ersten Versuchen etwa alle 2° C., bei den späteren alle 5° C. gemacht und zwar durch Compensiren des Thermoelementes mit dem Normaldaniell. Die Ablesung des Galvanometers geschah durch ein Fernrohr mit Scala auf zwei Meter Distanz.

Im Momente, wo das Galvanometer bei Stromschluss in der Ruhelage verblieb, d. h. bei vollständiger Compensation, wurde die Temperatur der warmen Contactstelle abgelesen und unmittelbar darauf die constante Temperatur controllirt. Wenn sich die Temperatur der Wasserleitung während einer Versuchsreihe änderte, so musste diese Aenderung selbstverständlich berücksichtigt werden. Die beiden Thermometer, die von C. R. Goetze in Leipzig construirt waren, hatten eine Theilung in 0,2° C. und waren mit einer ziemlich kleinen Kugel versehen. Die Anzahl Ohm, welche zum Compensiren im Rheostaten eingeschaltet werden mussten, gab mir die zu diesem Temperaturunterschied gehörende Potentialdifferenz in Normaldaniell $\times 10^{-4}$, abgesehen von der noch anzubringenden Correctur infolge der Verschiedenheit der Electroden. Jede Versuchsreihe wurde wenigstens zweimal ausgeführt; in sehr vielen Fällen wurde sie öfters wiederholt, und die in den Resultaten angegebenen Zahlen sind stets die daraus berechneten Mittelwerthe. Solche Versuchsreihen, bei denen man nach Beendigung durch Abkühlen nicht mehr auf die Anfangspotentialdifferenz zurückkam, wurden als unbrauchbar aus dem Beobachtungsmaterial gestrichen, ausgenommen da, wo es ausdrücklich bemerkt ist.

VI. Resultate.

Von den 11 untersuchten Elementen sind zu unterscheiden die Elemente mit den Metallen als Electroden, deren Salze in der Lösung sind, und diejenigen mit Platinelectroden. Von der ersten Art habe ich vier untersucht. Von dreien liegen schon von Ebeling Messungen vor, hingegen für die meisten Concentrationen nur für einen Temperaturunterschied. Elemente der zweiten Art sind sieben von mir untersucht worden. Solche Beobachtungen existiren noch keine eingehenden. Die Elemente, für welche Bouty Zahlen angiebt, scheinen nur einer oberflächlichen Beobachtung unterzogen worden zu sein (s. w. u.).

Bevor ich zu den Zahlenresultaten schreite, möchte ich noch einiges bemerken, das sich aus den Vorversuchen und im Verlauf der Beobachtungen herausgestellt hatte. Einige Elemente, die über Nacht gestanden hatten, zeigten unmittel-

bar beim Beginn der Erwärmung kleine Unregelmässigkeiten und die Thermokraft stieg meistens mehr an, als aus dem späteren Verlauf zu schliessen war. Dieser Umstand bestimmte mich, meine sämmtlichen Resultate erst von 20° C. an zu verwenden. Die Thermokraft, welche ich bei 20° C. fand, setzte ich gleich Null und begann von hier an zu messen. Zu dieser Willkürlichkeit berechtigte mich die Thatsache, dass die Thermokraft, wenigstens in den Elementen mit Platinelectroden, vielleicht auch in den anderen, nicht nur von der Temperaturdifferenz, sondern auch von der Temperatur selbst abhängig ist; d. h. wenn z. B. im Elemente Pt|$CoSO_4$|Pt die Thermokraft bei einer bestimmten Concentration zunimmt bis zu 35° C., und dann abnimmt, so bleibt dieses Maximum bei 35° C. bestehen, wenn ich die gleiche Messung mit einer beliebigen anderen constanten Temperatur ausführe; oder anders ausgedrückt: Betrachte ich die Curven, welche entstehen, wenn ich als Abscissen die Temperaturen der warmen Contactstelle und als Ordinaten die electromotorischen Kräfte auftrage, so erhalte ich, wenn ich die Messung mit einer Lösung öfters ausführe, indem ich die eine Contactstelle bei jeder Messung auf einer verschiedenen constanten Temperatur halte, parallele Curven, welche nur vertical, aber nicht horizontal verschoben sind. Aus dem Gesagten geht hervor, dass man z. B., um die Thermokraft eines Elementes, dessen Contactstellen auf 0° und 60° sein sollen, zu erhalten, zu derjenigen von 0° bis 20° diejenige von 20° bis 60° addiren, nicht aber eine andere nehmen darf z. B. zwischen 20° und 80°, wobei die Temperaturdifferenz auch 60° C. beträgt. Ich habe diese Thatsache dadurch nachgewiesen, dass ich eine Messung machte, indem ich einmal die Wasserleitung (ca. 12° C.) und dann schmelzendes Eis (0° C.) als constante Temperatur benutzte. Der Temperaturunterschied der Wasserleitung zwischen Sommer und Winter betrug etwa 7° C., kam aber nach dem eben Besprochenen nicht in Betracht, wenn nur während einer Versuchsreihe keine Schwankungen eintraten.

In allen folgenden Tabellen bedeutet t die Temperatur der warmen Contactstelle, s das specifische Gewicht, p den Procentgehalt an wasserfreiem Salz, und n gibt an, wieviel Mal das Moleculargewicht des wasserfreien Salzes im Liter

Lösung enthalten ist, d. h. wie vielfach normal. Die constante Temperatur betrug im Sommer ca. 13° C., im Winter ca. 8° C. Die Zahlen drücken Normaldaniell aus und müssen, um in Volt erhalten zu werden, mit 1,060 multiplicirt werden. Ich gebe die Potentialdifferenzen von 5° zu 5° an, und zwar sind dieselben, da die Messungen selbstverständlich nicht immer genau bei 20°, 25° etc. ausgeführt werden konnten, durch Interpolation aus den zunächst liegenden berechnet.

a) Elemente aus Metallen und Lösungen ihrer Salze.

Die untersuchten Elemente sind folgende: $Zn_{(amal)}|ZnCl_2|Zn_{(amal)}$; $Zn|ZnSO_4|Zn$, $Cu|CuSO_4|Cu$ und $Cd|CdSO_4|Cd$.

Das erste $Zn_{(a)}|ZnCl_2|Zn_{(a)}$ gibt die besten Werthe und in Tabelle I sind die für 10 Concentrationen gefundenen Thermokräfte angegeben.

Aus Tabelle I geht hervor, dass die Thermokraft ein Maximum erreicht bei ca. 30 Proc. (3 normal). Das zweite Maximum, das Ebeling bei 5 Proc. (0,4 normal) angiebt, bestätigte sich nicht, wenigstens nicht für die höheren Temperaturen. Da allerdings bei der 1proc. Lösung anfangs die Thermokraft weniger rasch wächst als bei den concentrirteren, so kann man unter 30° C ein Maximum finden. Bei den höheren Temperaturen nimmt jedenfalls beim Verdünnen von 5 Proc. auf 1 Proc. die Thermokraft noch zu, und es hat den Anschein, als ob sie bis zu unendlicher Verdünnung einem Endwerthe zustrebe. Ausnehmend stark nimmt sie ab von 50 Proc. auf 66 Proc., was schon Bouty, der sonst keine Abhängigkeit von der Concentration fand, bemerkte.

Die beiden nächsten Elemente $Zn|ZnSO_4|Zn$ mit nicht amalgamirten Zinkelectroden und $Cu|CuSO_4|Cu$ gaben bedeutend weniger sichere Resultate. Das nicht amalgamirte Zink und das Kupfer werden nämlich in ihren Sulfaten beim Erwärmen angegriffen und dadurch werden die Thermokräfte beeinflusst. Die Maxima derselben bei etwa 20 Proc., die Ebeling gefunden hatte, fand ich bestätigt, hingegen konnte ich nicht ermitteln, ob die vermutheten Maxima bei ca. 5 Proc. vorhanden sind, da die Werthe bei den verdünnten Lösungen zu ungenau sind. Die Zahlen für diese beiden Elemente zeigen nichts neues, und es lohnt sich nicht dieselben zu veröffentlichen.

Tabelle I.

Thermoelement Zn(a) | $ZnCl_2$ | Zn(a).

s =	1,012	1,023	1,051	1,075	1,202
p =	1,2%	2,3	5,7	8.3	21,5
n =	0,0895	0,173	0,444	0,666	2,01
t = 20°	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
25	0,0021	0,0033	0,0028	0,0029	0,0026
30	0,0065	0,0067	0,0059	0,0060	0,0051
35	0,0102	0,0101	0,0090	0,0085	0,0077
40	0,0136	0,0137	0,0122	0,0113	0,0105
45	0,0175	0,0174	0,0153	0,0144	0,0134
50	0.0213	0,0207	0,0187	0,0176	0,0163
55	0,0252	0,0248	0,0220	0,0207	0,0193
60	0,0290	0,0283	0,0253	0,0237	0,0225
65	0,0330	0,0321	0,0288	0,0269	0,0257
70	0,0369	0,0360	0,0322	0,0302	0,0290
75	0,0412	0,0398	0,0357	0,0335	0,0324
80	0,0453	0,0437	0,0391	0,0369	0,0358

s =	1,307	1,427	1,546	1,567	1,853
p =	31,3	40,5	46,8	50,1	66,3
n =	3,35	5,01	6,47	7,38	14,5
t = 20°	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
25	0,0028	0,0027	0,0026	0,0025	0,0011
30	0,0056	0,0054	0,0053	0,0051	0,0022
35	0,0085	0,0081	0,0081	0,0077	0,0032
40	0,0114	0,0111	0,0110	0,0104	0,0043
45	0,0145	0,0142	0,0138	0,0132	0,0058
50	0,0175	0,0172	0,0167	0,0160	0,0072
55	0,0206	0,0203	0,0197	0,0189	0,0086
60	0,0238	0,0234	0,0227	0,0218	0,0100
65	0,0271	0,0266	0,0258	0,0247	0,0114
70	0,0302	0,0299	0,0289	0,0277	0,0129
75	0,0336	0,0322	0,0321	0,0307	0,0145
80	0,0373	0,0367	0,0353	0,0341	0,0159

Vom vierten Elemente Cd | $CdSO_4$ | Cd wurden 7 Concentrationen untersucht. Die Verhältnisse waren hier ähnliche wie bei den eben genannten Elementen, denn auch das Cadmium wird durch das Sulfat bei höheren Temperaturen angegriffen. In Tabelle II gebe ich die Thermokräfte nur für zwei Temperaturen und zwar für 50° und 80° C. Auch hier wie in allen folgenden Tabellen ist die Thermokraft für 20° C. gleich Null gesetzt.

Tabelle II.

Thermoelement Cd | $CdSO_4$ | Cd.

s	1,024	1,049	1,061	1,106	1,159	1,275	1,478
p	2,4	4,1	6,1	9,2	13,9	24,7	44,1
n	0,118	0,206	0,312	0,487	0,776	1,58	3,79
50°	0,0163	0,0155	0,0165	0,0173	0,0180	0,0182	0,0154
80	0,0368	0,0362	0,0377	0,0376	0,0386	0,0389	0,0354

Die Unterschiede infolge der Concentrationsänderungen sind hier gegenüber dem Element Zn | $ZnCl_2$ | Zn klein. Den Zahlen nach ergiebt sich auch hier ein Maximum bei etwa 20 Proc. und bei den verdünnten Lösungen scheint die Thermokraft bis zu unendlicher Verdünnung zuzunehmen.

Als allgemeines Resultat aus diesen vier untersuchten Elementen geht hervor, dass die Thermokraft nicht der Temperatur proportional, sondern stärker wächst und zwar weicht sie bei den verdünnten Lösungen mehr von der Proportionalität ab als bei den concentrirten, oder graphisch ausgedrückt: Die Curven, welche die Thermokraft als Function der Temperatur darstellen, gleichen, je concentrirter die Lösung, desto mehr einer Geraden. Ferner bewirkt eine Concentrationsänderung nicht in allen Elementen eine gleiche Zunahme oder Abnahme der Thermokraft, sondern bei dem einen macht es mehr, bei dem anderen weniger aus.

b) Elemente mit Platinelectroden.

Die sieben untersuchten Elemente mit Platinelectroden sind:

1. Pt | $ZnSO_4$ | Pt
2. Pt | $CuSO_4$ | Pt
3. Pt | $CoSO_4$ | Pt
4. Pt | $CdSO_4$ | Pt
5. Pt | $Cr_2(SO_4)_3K_2SO_4$ | Pt
6. Pt | $CuCl_2$ | Pt
7. Pt | $CdCl_2$ | Pt

Besonderes Interesse boten das $CuCl_2$, das mit Kupferelectroden nicht untersucht werden konnte infolge des Farbenwechsels beim Erwärmen, ebenso der Chromalaun, der in Lösung in zwei Modificationen vorkommt, und dann $CoSO_4$, bei dem Kobaltelectroden keine genügenden Resultate lieferten; leider ergaben auch die Nickelsalze (Sulfat, Chlorid und Acetat) mit Platinelectroden keine verwendbaren Werthe; das Galvanometer konnte niemals vollständig zur Ruhe gebracht werden.

Da es sich herausgestellt hatte, dass die Sulfate einerseits und die Cloride andererseits ähnliche Verhältnisse zeigten, so behandle ich die beiden Gruppen getrennt.

1. Die Sulfate.

Die drei Sulfate $CoSO_4$, $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ gaben mit Platinelectroden, die nach der früher beschriebenen Art präparirt waren, ziemlich gute Werthe, und, trotzdem die Thermokräfte klein waren und deren Unterschiede infolge der verschiedenen Concentrationen nicht bedeutend, so konnte die Abhängigkeit vom Salzgehalte der Lösungen sehr gut ermittelt werden. Etwas weniger gute Werthe lieferte das Element Pt | $CdSO_4$ | Pt; allein hier sind sowohl die thermoelectrischen Kräfte als auch die Unterschiede derselben bei verschiedenen Concentrationen grösser, sodass, wenn auch relativ grosse Fehler vorhanden sind, die Abhängigkeit von der Concentration deutlich hervorgeht.

In Tabelle III bis VI lasse ich die für die Sulfate gefundenen Resultate folgen.

Tabelle III.

Thermoelement Pt | $ZnSO_4$ | Pt.

s	1,0180	1,0522	1,0888	1,1336	1,2883	1,4065
p	2,9	8,9	14,7	21,8	42,2	55,9
n	0,186	0,607	1,07	1,73	4,53	7,87
25°	−0,0001	+0,0011	0,0014	0,0011	0,0006	0,0005
30	−0,0003	0,0020	0,0026	0,0022	0,0007	0,0007
35	−0,0007	0,0026	0,0032	0,0029	0,0015	0,0007
40	−0,0019	0,0029†	0,0037†	0,0032†	0,0017†	0,0006
45	−0,0040	0,0025	0,0036	0,0030	0,0015	0,0002
50	−0,0064	0,0018	0,0027	0,0028	0,0010	−0,0006
55	−0,0093	−0,0001	0,0016	0,0016	0,0001	−0,0018
60	−0,0127	−0,0011	−0,0001	−0,0000	−0,0006	−0,0028
65	−0,0166	−0,0040	−0,0021	−0,0017	−0,0016	−0,0041
70	−0,0209	−0,0060	−0,0040	−0,0039	−0,0035	−0,0060
75	−0,0280	−0,0103	−0,0075	−0,0067	−0,0057	−0,0079
80	−0,0351	−0,0157	−0,0112	−0,0107	−0,0078	−0,0101

Die Temperatur der kalten Contactstelle zwischen Flüssigkeit und Electrode betrug bei diesem Element im Durchschnitt 15° C., bei den beiden nächstfolgenden Pt | $CuSO_4$ | Pt und Pt | $CoSO_4$ | Pt ca. 14° C.

Tabelle IV.

Thermoelement Pt | $CuSO_4$ | Pt.

s	1,0130	1,0192	1,0752	1,0994	1,1965	1,2077
p	2,0°	3,0	11,6	14,9	27,8	30,0
n	0,0818	0,124	0,526	0,702	1.543	1,718
25°	−0,0004	−0,0004	+0,0005	0,0009	0,0008	0,0009
30	−0,0014	−0,0011	0,0008	0,0017	0,0011	0,0009†
35	−0,0025	−0,0018	0,0009	0,0019	0,0016	0,0006
40	−0,0039	−0,0030	0,0010	0,0021	0,0017†	0,0003
45	−0,0064	−0,0052	0,0010†	0,0021†	0,0016	0,0003
50	−0,0089	−0,0075	0,0010	0,0018	0,0014	−0,0008
55	−0,0114	−0,0087	0,0008	0,0016	0,0012	−0,0014
60	−0,0129	−0,0100*	0,0001*	0,0013	0,0010	−0,0019
65	−0,0142*	−0,0090	0,0002	0,0010	0,0007	−0,0022*
70	−0,0136	−0,0065	0,0010	0,0010*	0,0005	−0,0021
75	−0,0106	−0,0035	0,0027	0,0017	0,0005*	−0,0013
80	−0,0069	+0,0030	0,0060	0,0032	0,0008	+0,0009

Die † hinter den Zahlen bedeuten in Tabelle III, IV und V die Maxima der positiven und die * die Maxima der negativen, resp. Minima der positiven Thermokräfte, d. h. also die Umkehrpunkte.

Tabelle V.

Thermoelement Pt | $CoSO_4$ | Pt.

s	1,016	1,067	1,173	1,275
p	1,4	11,9	19,0	47,1
n	0,0922	0,876	1,32	5,78
25°	0,0008	0,0015	0,0010	0,0008
30	0,0015	0,0028	0,0018	0,0015
35	0,0015†	0,0038	0,0026	0,0020
40	0,0013	0,0046	0,0032	0,0024
45	0,0002	0,0047†	0,0034†	0,0024†
50	− 0,0012	0,0046	0,0033	0,0023
55	− 0,0026	0,0041	0,0030	0,0019
60	− 0,0048	0,0031	0,0021	0,0012
65	− 0,0073	0,0015	0,0006	0,0005
70	− 0,0105	− 0,0001	− 0,0012	− 0,0007
75	− 0,0140	− 0,0027	− 0,0030	− 0,0020
80	− 0,0192	− 0,0056	− 0,0050	− 0,0036

Digitized by Google

Tabelle VI.

Thermoelement Pt | $CdSO_4$ | Pt.

s	1,011	1,024	1,049	1,072	1,106
p	1,0	2,0	4,1	6,1	9,2
n	0,0486	0,118	0,206	0,312	0,487
25°	0,0010	0,0007	0,0006	0,0012	−0,0031
30	0,0020	0,0014	0,0017	0,0018	−0,0066
35	0,0030	0,0023	0,0034	0,0020	−0,0104
40	0,0041	0,0037	0,0055	0,0015	−0,0163
45	0,0052	0,0053	0,0075	0,0004	−0,0207
50	0,0063	0,0077	0,0102	−0,0007	−0,0250
55	0,0076	0,0102	0,0137	−0,0013	−0,0290
60	0,0097	0,0132	0,0170	−0,0022	−0,0322
65	0,0117	0,0170	0,0220	−0,0027	−0,0344
70	0,0142	0,0237	0,0285	−0,0027	−0,0356
75	0,0188	0,0323	0,0360	−0,0025	−0,0359
80	0,0219	0,0423	0,0434	−0,0015	−0,0359

s	1,159	1,207	1,275	1,363	1,478
p	13,9	18,5	24,7	33,0	44,1
n	0,776	1,09	1,58	2,37	3,79
25°	−0,0061	−0,0058	−0,0039	−0,0040	−0,0032
30	−0,0138	−0,0120	−0,0090	−0,0090	−0,0067
35	−0,0235	−0,0195	−0,0152	−0,0152	−0,0108
40	−0,0329	−0,0279	−0,0223	−0,0212	−0,0155
45	−0,0418	−0,0378	−0,0295	−0,0272	−0,0211
50	−0,0490	−0,0483	−0,0388	−0,0343	−0,0264
55	−0,0550	−0,0589	−0,0480	−0,0393	−0,0318
60	−0,0610	−0,0695	−0,0596	−0,0497	−0,0366
65	−0,0660	−0,0798	−0,0703	−0,0563	−0,0427
70	−0,0707	−0,0885	−0,0807	−0,0647	−0,0486
75	−0,0750	−0,0944	−0,0883	−0,0722	−0,0547
80	−0,0783	−0,0980	−0,0934	−0,0765	−0,0604

Um diese Zahlen anschaulich zu machen, stelle ich die Thermokräfte graphisch dar. Die Ordinaten seien die Potentialdifferenzen und die Abscissen die Temperaturen der warmen Contactstelle, alsdann erhalte ich direct den Verlauf der Thermokraft von 20° bis 80° C., wobei die Temperatur der constanten Contactstelle 20° C. ist. Fig. 1 bis 4 enthalten diese Curven und die Zahlen am Ende derselben bezeichnen die Concentration in Procenten wasserfreien Salzes.

Die drei Sulfate $ZnSO_4$, $CuSO_4$ und $CoSO_4$ verhalten sich

in Bezug sowohl auf Grösse der thermoelectrischen Kräfte wie auch auf Abhängigkeit von der Concentration sehr ähnlich. Sie haben alle einen Umkehrpunkt bei den positiven Thermokräften, und zwar liegt dieselbe am höchsten und zugleich am meisten rechts bei ca. 15 proc. Lösung. Bei $CuSO_4$ tritt ein zweiter Umkehrpunkt ein, der dem anderen bei etwa 10 Proc. am nächsten liegt und von da rücken die beiden Umkehrpunkte desto mehr auseinander, je concentrirter die Lösung ist, sodass das Intervall, während welchem die Potentialdifferenz mit steigender Temperatur abnimmt, bei etwa 10 Proc. am kürzesten ist.

Die genaue Lage eines Umkehrpunktes zu bestimmen ist selbstverständlich sehr schwierig, da die Thermokraft in dieser Gegend bei grosser Temperaturerhöhung nur eine kleine Aenderung erleidet und infolgedessen die kleinsten Störungen die Erscheinung verwischen.

Zur Untersuchung des Doppelsalzes Chromalaun $Cr_2(SO_4)_3$, K_2SO_4 trieben mich die sonderbaren Farbenverhältnisse der Lösungen. Eine verdünnte violette Lösung geht bekanntlich beim Erwärmen über 65° C. in eine grüne über, welche nach dem Abkühlen längere Zeit diese Farbe behält. Es fragte sich nun, ob dieser Uebergang von der einen in die andere Modification sich bei der Thermokraft geltend machen würde, d. h. ob sich die grünen und die violetten Lösungen verschieden verhalten würden. Ausserdem war selbstverständlich auch die Aenderung der Thermokraft mit der Concentration bei beiden Modificationen zu beobachten. Dieses Element war das einzige mit Platinelectroden, das schon eine halbe Stunde nach dem Zusammenstellen constant war, weshalb die Messungen auch viel weniger Zeit in Anspruch nahmen als alle anderen. Ich verwandte zu meinen Messungen drei Concentrationen der violetten Lösungen und dieselben nochmals, nachdem sie in die grüne Modification übergeführt waren, ausserdem noch drei gekochte höhere Concentrationen und eine, die nur durch Erwärmen auf 90° C. in die grüne Modification verwandelt war.

In Tabelle VII und VIII finden sich die beobachteten Zahlenwerthe und in Fig. 5 und 6 die daraus sich ergebenden Curven.

In Tabelle VII und Fig. 5 befindet sich aus nachher zu erörternden Gründen eine grüne Modification (45 Proc.), die ihrem Charakter nach zu den violetten Lösungen gehört und zum Vergleich neben dieselben gestellt ist.

Tabelle VII.

Thermoelement Pt | $Cr_2(SO_4)_3K_2SO_4$ | Pt.
Violette Modification.

s	1,013	1,035	1,084	1,264
p	2,4	6,4	15,0	45,3
n	0,0433	0,121	0,312	1,46
25°	0,0001	0,0001	0,0004	0,0014
30	0,0010	0,0011	0,0007	0,0034
35	0,0017	0,0034	−0,0003	0,0062
40	0,0016	0,0059	−0,0021	0,0093
45	0,0004	0,0085	−0,0049	0,0123
50	−0,0004	0,0115	−0,0088	0,0154
55	−0,0039	0,0154	−0,0118	0,0178
60	−0,0109	0,0198	−0,0148	0,0211
65	−0,0157	0,0252	−0,0116	0,0360
70	−0,0122	0,0402	+0,0069	0,0476
75	−0,0034	0,0612	+0,0183	0,0510
80	+0,0006	0,0772	+0,0308	0,0549
	Violette Lösungen			Grüne Lösung, die nur auf 90° erwärmt war.

Tabelle VIII.

Thermoelement Pt | $Cr_2(SO_4)_3K_2SO_4$ | Pt.
Grüne Modification.

s	(1,013)	(1,035)	(1,084)	1,097	1,260	1,589
p	2,4	6,4	15,0	18,9	45,3	76,3
n	0,0433	0,121	0,312	0,412	1,46	5,69
25°	0,0030	0,0042	0,0040	0,0034	0,0030	0,0020
30	0,0059	0,0086	0,0078	0,0074	0,0060	0,0038
35	0,0096	0,0132	0,0114	0,0106	0,0085	0,0054
40	0,0112	0,0163	0,0138	0,0133	0,0101	0,0064
45	0,0126	0,0182	0,0166	0,0154	0,0109	0,0065
50	0,0124	0,0197	0,0179	0,0166	0,0116	0,0068
55	0,0114	0,0199	0,0180	0,0169	0,0119	0,0073
60	0,0099	0,0198	0,0177	0,0169	0,0123	0,0086
65	0,0074	0,0194	0,0166	0,0167	0,0131	0,0104
70	0,0053	0,0189	0,0152	0,0161	0,0148	0,0131
75	0,0026	0,0183	0,0140	0,0153	0,0169	0,0163
80	−0,0007	0,0180	0,0130	0,0146	0,0208	0,0193

Die eingeklammerten specifischen Gewichte sind nicht genau richtig. Mit der Aenderung der Modification ändert sich auch das specifische Gewicht der Lösung, sodass eine grüne und eine violette Lösung von gleichem Procentgehalt verschiedenes specifisches Gewicht besitzen. Diese eingeklammerten Werthe entsprechen der violetten Modification.

Betrachten wir zuerst die grünen Lösungen. Auch hier finden wir einen bedeutenden Einfluss der Concentration. Bei der Erwärmung wächst die Thermokraft bei sämmtlichen Concentrationen bis zu etwa 40° C. beinahe der Temperatur proportional, alsdann ist die Zunahme geringer bis ca. 50° C. und von da an nimmt sie ausser bei den sehr concentrirten Lösungen nicht mehr zu, sondern meistens etwas ab. Vergleicht man die Curven (Fig. 6) mit denen der früher besprochenen Sulfate, so zeigt sich eine grosse Uebereinstimmung im ganzen Verlauf derselben; auch die Grösse der Thermokräfte ist jenen entsprechend.

Die violetten Lösungen, die erhalten sind durch Auflösen der Krystalle in kaltem Wasser, zeigen bis 60° C. ein ähnliches Verhalten, aber von 60° an, d. h. von dem Momente, wo die Lösungen beginnen grün zu werden, haben sie eine sehr starke Zunahme der electromotorischen Kräfte im positiven Sinne. Diese Zunahme ist bei der 6proc. Lösung am grössten, bei derselben Concentration, bei der auch die grüne Modification das Maximum der Thermokraft erreicht. Nach dem Abkühlen der erwähnten Lösung ging das Element selbstverständlich nicht auf die Anfangspotentialdifferenz zurück, denn man hatte ja nach dem Versuche ein Element Pt violette Lösung — grüne Lösung Pt und dies Element hat eine sehr bedeutende electromotorische Kraft; bei der 6proc. Lösung beträgt sie ca. 0,05 Dan., bei 2proc. ca. 0,02 Dan. Dass eine violette Lösung erst durch starkes Kochen total in die grüne Modification verwandelt wird, habe ich durch folgenden Versuch nachgewiesen. Eine 45proc. Lösung, die ich nur etwa bis zu 90° C. erwärmt und dann zwei Tage stehen gelassen hatte, gab eine vollständig andere Curve, als dieselbe Lösung, nachdem sie gekocht war. Ich habe beide Curven aufgezeichnet, die erste in Fig. 5, da sie sich den Curven der violetten Modification unzweifelhaft anschliesst, d. h. sie zeigt

Digitized by Google

ebenfalls ein starkes Ansteigen von 60° an, und die zweite Curve in Fig. 6. Ganz ebenso verhielten sich auch die verdünnten Lösungen, wenn sie vor dem Gebrauche nicht gekocht wurden. Offenbar hat man es in diesem Falle mit einem Gemisch der beiden Arten zu thun, obschon man der Farbe nach nur auf die grüne Modification schliessen würde. Die 45- und die 76 proc. Lösung ergeben, trotzdem sie gekocht wird, Curven, die von 60° noch schwach ansteigen; es ist aber sehr gut möglich, dass diese Lösungen beim Abkühlen und beim Stehenlassen zum Theil langsam in die violette Modification zurückgehen. Daraufhin weist auch die Thatsache, dass grüne Lösungen nach sehr langem Stehen wieder violette Krystalle auszuscheiden im Stande sind.

Die gekochten Lösungen geben bessere Werthe als die ungekochten, was übrigens leicht begreiflich ist, denn während des Ueberganges von der einen in die andere Modification muss in der Lösung ein chemischer Process vor sich gehen, der Störungen verursachen kann. Dennoch ergab sich aus den Versuchen die Abhängigkeit von der Concentration ganz deutlich, wenn die Zahlen auch mit bedeutenden Fehlern behaftet sein mögen.

2. Die Chloride.

Die beiden näher untersuchten Chloride, Kupferchlorid und Cadmiumchlorid, sammt dem nur beiläufig untersuchten Zinkchlorid zeigen wie die Sulfate unter sich ein ähnliches Verhalten.

Zuvor möchte ich auf die Zahlen für Pt $CuCl_2$ Pt in Tabelle IX und für Pt $CdCl_2$ Pt in Tabelle X, sowie auf die graphische Darstellung derselben in Fig. 7 und 8 verweisen, um mich darauf beziehen zu können.

Das Kupferchlorid bot besonderes Interesse wegen des Farbenwechsels. Die verdünnten Lösungen sind blau und werden beim Erwärmen grün, und die concentrirteren grünen werden dunkler bis schwarz, erhalten aber alle beim Abkühlen die frühere Farbe wieder. Die Versuche bei diesem Elemente gingen, ausser mit den concentrirten Lösungen, gut, obschon das Element erst nach ziemlich langer Zeit nach dem Zusammenstellen constant wurde.

Tabelle IX.

Thermoelement Pt | $CuCl_2$ | Pt.

s	1,013	1,051	1,104	1,193
p	3,3	5.6	11,0	18,2
n	0,259	0,441	0,919	1,654
25°	0,0102	0,0107	0,0101	0,0086
30	0,0205	0,0219	0,0203	0,0171
35	0,0310	0,0340	0,0311	0,0261
40	0,0422	0,0468	0,0421	0,0352
45	0,0543	0,0591	0,0531	0,0448
50	0,0668	0,0722	0,0646	0,0545
55	0,0797	0,0861	0,0764	0,0642
60	0,0916	0,0994	0,0880	0,0739
65	0,1033	0,1136	0,1009	0,0838
70	0,1150	0,1261	0,1131	0,0932
75	0.1260	0,1406	0,1252	0,1025
80	0,1368	0,1541	0.1368	0,1014

s	1,282	1,318	1,478	1,478
p	27,1	29,1	41,3	41,3
n	2,754	3,052	5,231	5,231
25°	0,0079	0,0079	0,0079	0,0079
30	0,0158	0,0160	0,0160	0,0160
35	0,0237	0,0237	0,0232	0,0210
40	0,0327	0,0323	0,0290	0,0250
45	0,0411	0,0407	0,0360	0,0255
50	0,0500	0,0493	0,0438	0,0240
55	0,0584	0,0580	0,0496	0,0220
60	0,0670	0,0642	0,0525	0,0200
65	0,0741	0,0705	0,0534	0,0180
70	0,0806	0,0761	0,0544	
75	0,0863	0,0805	0,0552	
80	0,0908	0,0844	0,0561	Curve a_2

Bei ca. $6\%_0 = 0{,}4$ normal tritt ein deutliches Maximum der Thermokraft ein, von da an nehmen die thermoelectrischen Kräfte mit steigender wie mit fallender Concentration ab. Bei den verdünnten Lösungen steigt die Thermokraft schneller als der Temperatur proportional; bei etwa 17 Proc. ist sie derselben proportional und bei den concentrirteren Lösungen steigt sie von etwa 50° C. an weniger als proportional. Bis etwa zu 27 Proc. hatten sich keine erheblichen Schwierigkeiten eingestellt, obschon, je concentrirter die Lösung, bei den höheren Temperaturen die Fehler etwas grösser werden.

Digitized by Google

Tabelle X.

Thermoelement Pt | $CdCl_2$ | Pt.

s	1,011	1,055	1,117	1,158
p	1,3	6,1	12,6	16,5
n	0,0719	0,355	0,788	1,08
25°	0,0043	0,0070	0,0075	0,0073
30	0,0088	0,0146	0,0135	0,0144
35	0,0132	0,0220	0,0190	0,0193
40	0,0190	0,0296	0,0250	0,0245
45	0,0250	0,0384	0,0300	0 0280
50	0,0310	0,0478	0,0367	0,0290
55	0,0350	0,0569	0,0431	0,0300
60	0,0400	0,0652	0,0510	0,0310
65	0,0450	0,0735	0,0583	0,0315
70	0,0509	0,0822	0,0655	0,0320
75	0,0578	0,0874	0,0700	0,0306
80	0,0628	0,0900	0,0740	0,0290

s	1,269	1,413	1,578
p	24,1	36,1	45,8
n	1,74	3,09	4,62
25°	0,0053	0,0064	0,0061
30	0,0094	0,0116	0,0108
35	0,0136	0,0174	0,0149
40	0,0183	0,0232	0,0175
45	0,0262	0,0294	0,0217
50	0,0308	0,0354	0,0252
55	0,0323	0,0416	0,0264
60	0,0346	0,0440	0,0276
65	0,0364	0,0475	0,0276
70	0,0365	0,0510	0,0266
75	0,0365	0,0546	0,0246
80	0,0367	0,0596	0,0226

Der Uebergang von der blauen in die grüne Farbe hatte sich nicht bemerkbar gemacht, wie sich übrigens erwarten liess. Beim Kaliumchromalaun findet bei der Erwärmung eine chemische Umsetzung statt, die ja selbst nach der Abkühlung bestehen bleibt. Bei Kupferchlorid wird der Farbenwechsel durch die Veränderung der Dissociation mit der Temperaturerhöhung erklärt.[1]) Die Gründe des Farbenwechsels bei beiden Salzen sind jedenfalls verschiedene. In dieser Beziehung ist

1) Ostwald, Lehrb. der allg. Chem. 1. p. 799. 1891.

Digitized by Google

Kupferchlorid zum Chromalaun kein Analogon, aber in einer anderen Hinsicht hat letzterer einigen Aufschluss gegeben, es ist dies zu den eigenthümlichen Verhältnissen, welche bei den concentrirten Kupferchloridlösungen eintreten.

Mit einer mehr als 30proc. Lösung war es nicht möglich, zweimal hintereinander das gleiche Resultat zu erhalten. Dass nach einer Versuchsreihe durch Abkühlen auf die Ausgangstemperatur das Element dieselbe Anfangspotentialdifferenz wieder zeigte, war trotz aller möglichen Vorsichtsmaassregeln nicht zu erreichen; auch nach zwei Tage langem Stehenlassen hatte sie sich nicht wieder eingestellt. Ich beobachtete den Verlauf der Thermokraft während der Abkühlung des Elementes und fand, dass sich die Abkühlungscurven unter die Erwärmungscurven legten, d. h. die Endpotentialdifferenz war gegen die Anfangspotentialdifferenz, wenn diese gleich Null gesetzt wird, negativ, und zwar sehr bedeutend.

Um nachzuweisen, dass diese neu entstandene und bleibende electromotorische Kraft nicht durch eine Veränderung der Electroden, sondern der Lösung hervorgerufen wurde, vertauschte ich die Electroden und fand, dass dieselbe trotzdem bestehen bleibt. Auch das Einsetzen von anderen Platinelectroden bewies dasselbe. Die Ursache dieser Ausdehnung konnte auch die Verdunstung nicht sein, denn ich habe, nachdem ich mit dem Element wenigstens 10 Versuchsreihen, ohne an der Lösung etwas zu ändern, ausgeführt hatte, das specifische Gewicht des obersten Theiles der Lösung bestimmt und es ergab sich nicht einmal eine Aenderung von $^1/_2$ Proc., was unmöglich Potentialdifferenzen bis zu 0,026 Dan. verursachen kann. Abgesehen davon waren diese Elemente mit concentrirten Lösungen inconstant, und das Galvanometer machte bei Stromschluss beständig unregelmässige Schwankungen. Diese Inconstanz habe ich auch an einem Voltameter Pt $CuCl_2$ Pt (mit derselben Concentration) während dessen Erwärmung untersucht, und die Schwankungen des Galvanometers wurden mit steigender Temperatur grösser und unregelmässiger besonders von 50° C. an, d. h. die Inconstanz wuchs mit der Temperaturerhöhung. Da man im Elemente eine Schichtung in dem erwärmten Theile der Lösung vermuthen konnte, versuchte ich während der Ablesung die Lösung durch eine Rührvorrichtung

durcheinander zu rühren, leider aber erreichte ich dadurch gar nichts, denn sobald die Lösung nicht in vollständiger Ruhe ist, kann von genauem Messen überhaupt nicht die Rede sein. Die Störungen, welche das Rühren verursacht, betragen bis zu 10 Proc. der Thermokräfte, also bis 0,01 Dan.; sie gehen zwar meistens im gleichen Sinne. Um überhaupt ein Zahlenresultat erhalten zu können, bin ich folgendermaassen verfahren.

Ich stellte aus viermal umkrystallisirtem $CuCl_2$ eine 41,3 proc. Lösung dar, und zwar in solcher Quantität, dass ich sechs Versuchsreihen ausführen konnte, wobei ich jedesmal das Element mit noch ungebrauchter Lösung neu füllte. Als Mittelwerthe aus diesen Beobachtungen ergaben sich die Zahlen, welche in der ersten Columne unter 41,3 Proc. in Tabelle IX stehen und der Curve a_1 in Fig. 7 entsprechen. Ferner machte ich mit ein und derselben Lösung sechs Versuchsreihen ohne etwas zu ändern, und als Mittelwerthe erhielt ich die in der zweiten Columne stehenden und der Curve a_2 entsprechenden Werthe. Aus den Zahlen und den ausführlich beschriebenen Thatsachen geht hervor, dass durch die Erwärmung in der Kupferchloridlösung irgend welche Umsetzung stattfindet, die bei der Abkühlung nur theilweise und sehr langsam wieder zurückgeht. Die Fehler der beiden Curven können immerhin noch ziemlich gross sein, was sich übrigens begreifen lässt, da man jedenfalls keine Lösung hat, die sich im Gleichgewicht befindet, sondern die im Uebergangsstadium von einem Gleichgewichtszustande in einen anderen ist. Worin allerdings diese Umsetzung besteht, ist nicht bekannt; nicht unmöglich ist ein Abspalten von Krystallwasser oder eine Zersetzung in Salzsäure und Kupferoxyd. Ich möchte noch beifügen, dass auch bei den verdünnten Lösungen die Anfangspotentialdifferenz nach der Versuchsreihe nicht genau wieder erreicht wurde; es hat sich bei sämmtlichen Concentrationen ausnahmslos eine kleine electromotorische Kraft im gleichen Sinne von — 0,001 bis — 0,005 eingestellt, allein diese kleinen Aenderungen verhinderten eine neue Messung nicht und die verschiedenen Versuchsreihen stimmten bis auf wenige Zehntausendstel Daniell untereinander überein. Dass der Farbenwechsel mit dieser Erscheinung nichts zu thun hat, geht wohl

auch daraus hervor, dass sich dieselbe gerade bei den verdünnten Lösungen, wo der Farbenwechsel von blau nach grün allein eintritt, am allerwenigsten bemerkbar machte.

Das Element Pt|$CdCl_2$|Pt schliesst sich sehr eng an das eben behandelte an. Das Maximum der Thermokraft tritt ebenfalls bei etwa 0,35 normal ein. Die verdünnten Lösungen zeigen gleichfalls eine mehr als der Temperatur proportionale Zunahme der Thermokraft. Schon bei etwa 10 Proc. erreicht die Wirkung ein Minimum, nimmt nochmals bis zu einem kleineren Maximum zu, um nach den concentrirten Lösungen hin wieder abzunehmen. Dieses zweite Maximum tritt allerdings bei $CuCl_2$ nicht auf. Die bei $CuCl_2$ ausführlich beschriebene Thatsache, dass die erwärmte Contactstelle nach dem Abkühlen sich anders verhält als vorher, d. h. dass eine negative Potentialdifferenz vorhanden ist, scheint auch hier einzutreten, allein diese Erscheinung ist durch andere Störungen unbekannter Art getrübt und konnte nicht genau verfolgt werden; jedenfalls ist ihre Wirkung schwächer. Es ist übrigens möglich, dass die Genauigkeit der Resultate darunter gelitten hat, dass die verdünnten Lösungen durch Verdünnen der concentrirteren gewonnen sind und, falls eine Umsetzung der Lösung beim Erwärmen vor sich geht, ist es leicht denkbar, dass dieselbe auch nach dem Verdünnen noch von Einfluss ist. Trotz alledem konnte die Abhängigkeit von der Concentration mit Sicherheit verfolgt werden.

Das Element Pt|$ZnCl_2$|Pt gab leider keine genügend sicheren Resultate, um die Abhängigkeit von der Concentration zu ermitteln, allein aus vier Versuchsreihen einer 3proc. Lösung ergab sich in Bezug sowohl auf die Grössenordnung wie auf den Verlauf der Thermokraft mit steigender Temperatur eine vollständige Uebereinstimmung mit $CuCl_2$.

Die Abhängigkeit der Thermokräfte von der molecularen Concentration.

Um nun noch deutlich zu zeigen, dass sich bei den Thermoelementen mit Platinelectroden die Abhängigkeit von der Concentration für gleiche Säuren, wenigstens für Sulfate und Chloride, sehr ähnlich verhält, habe ich die Thermokräfte graphisch dargestellt als Function der molecularen Concen-

tration und zwar bei 50° C. Im allgemeinen würden die Curven für jede andere der untersuchten Temperaturen ähnlich verlaufen. In der Fig. 9 sind also als Abscissen die Concentrationen in Normallösung bezogen auf das wasserfreie Salz und als Ordinaten die Thermokräfte, die für 50° C. gefunden wurden, aufgetragen.

Die Curven der Chloride zeigen bis etwa 0,4 normal ein starkes Ansteigen, erreichen ein Maximum und nehmen stark ab, um nachher in eine fast horizontale Gerade überzugehen. $CdCl_2$ weist allerdings noch ein zweites, aber viel schwächeres Maximum auf, das in der Zeichnung nicht mehr vorhanden ist; es liegt noch bedeutend mehr nach rechts. Die Curven der drei Sulfate $ZnSO_4$, $CuSO_4$ und $CoSO_4$ verlaufen fast parallel. Anfänglich bis ca. 0,5 normal steigen sie ziemlich stark an und gehen durch ein Maximum in Gerade über. Die Curve des Doppelsalzes Chromalaun in der grünen Modification erreicht ihr Maximum etwas früher und verläuft nachher den anderen parallel. Ganz anders verläuft die Curve von $CdSO_4$. Zuerst geht sie denen der anderen Sulfate parallel, erreicht auch ein Maximum, nimmt aber dann sehr stark ab bis zu einem Minimum bei etwa 0,8 normal, von da scheint auch sie sich der Abscissenaxe rasch zu nähern. Alle untersuchten Salze haben unter 0,6 normal ein Maximum.

Zuletzt muss ich noch über die *Genauigkeit* der Resultate einiges mittheilen. Was die Beobachtungsfehler betrifft, so kommen diese jedenfalls lange nicht in Betracht, denn sie können bei weitem keine Einheit in der vierten Decimale betragen, da ich für 0,0001 Dan. im Galvanometer einen Ausschlag von 1 cm hatte und das Ablesen des Thermometers auf 0,1° C. bei der so langsamen Erwärmung durchaus keine Schwierigkeiten machte. Die Erwärmung dauerte für 60° zwei Stunden, das macht für 0,1° immer noch 12 Sec., während doch vom Momente, wo die Ruhelage des Galvanometers beobachtet wurde, bis zur Ablesung des Thermometers höchstens 1 Sec. verstreichen konnte, da das Element unmittelbar neben dem Fernrohre aufgestellt war. Die Abweichungen der verschiedenen Versuchsreihen voneinander waren bei den verschiedenen Elementen ungleich gross. Die genausten Resultate lieferten die Elemente $Zn_a\,|\,ZnCl_2\,|\,Zn_a$ und $Pt\,|\,CuCl_2\,|\,Pt$, fast

ebenso genaue Pt $ZnSO_4$ Pt, Pt $CoSO_4$ Pt und Pt $CuSO_4$ Pt. Die Abweichungen betrugen selten mehr als einige Zehntausendstel Dan. Bei den übrigen Elementen waren sie meistens etwas grösser und betrugen sogar in seltenen Fällen bis zu 0.01 Dan. Diese grossen Abweichungen beziehen sich selbstverständlich auf die Temperaturen von 80° und, dass die Fehler bei den höheren Temperaturen grösser sind, ist wohl leicht ersichtlich. Um diese grossen Fehler einigermaassen zu eliminiren, begnügte ich mich nicht mit zwei Versuchsreihen, sondern machte mehrere bis sechs und nahm das Mittel daraus. Der Grund dieser Abweichungen ist nicht bekannt. Eines zeigte sich ganz allgemein, dass nämlich Verunreinigungen in den Lösungen sehr bedeutende Abweichungen verursachen können, und deshalb mussten dieselben mit aller Sorgfalt ver-vermieden werden.

Vergleich mit den früheren Resultaten.

Es liegt mir nun noch ob, meine Resultate mit denjenigen früherer Beobachter zu vergleichen. In den beiden nachfolgenden Tabellen seien die Daten von Bouty, Ebeling und Brander[1]) mit den meinigen verglichen.

$Zn_{(a)}$ $ZnCl_2$ $Zn_{(a)}$

$t_2 - t_1$	Procentgehalt	Thermokräfte in Volt	
		Ebeling	Hagenbach
20°	6	0,0121	0,0128
20	8	0,0114	0,0120
20	21	0,0102	0,0111
20	31	0,0108	0,0121
20	40	0,0111	0,0118

Zn $ZnSO_4$ Zn

$t_2 - t_1$	Procentgehalt	Thermokräfte in Volt			
		Bouty	Ebeling	Brander	Hagenbach
		Electroden amalgamirt			El. nicht am.
20°	3	0,0147	0,0153	—	0,0147
20	9		0,0154	0,0149	0,0151
20	22		0,0158	—	0,0155

1) Brander, Wied. Ann. 37. p. 457. 1889.

Digitized by Google

Die Abweichungen betragen nirgends mehr als einige Zehntausendstel Volt und die Abhängigkeit von der Concentration ist bei beiden Tabellen die gleiche und so scheinen die Unterschiede hauptsächlich durch ein additives Glied verursacht zu sein.

Resultate für die Elemente mit Platinelectroden liegen nur von Bouty vor. Er nimmt an, dass die Curven der Thermokräfte dieser Elemente ebenfalls Gerade und unabhängig von der Concentration seien; er gibt nur den Werth an, welchen m in der Formel

$$e = a + m(t_2 - t_1)$$

hat. Nach meinen Resultaten aber ergiebt sich erstens eine bedeutende Abhängigkeit von der Concentration und zweitens ein viel complicirterer Verlauf der Thermokräfte, sodass es nicht möglich ist, die Curven als Gerade aufzufassen. Von seinen Resultaten gebe ich vier an; sie beziehen sich auf Elemente, die auch ich untersucht habe. Die Zahlen sind $m \cdot 10^{-6}$.

$CuSO_4$ — 743
$CdSO_4$ + 139
$CuCl_2$ + 1485
$CdCl_2$ — 1013.

Die beiden ersten Werthe lassen sich nicht vergleichen, weil weder Temperatur noch Concentration angegeben ist, beide aber sind möglich und der Werth für $CdSO_4$ entspricht einer verdünnten Lösung. Der Werth für $CuCl_2$ würde einer 30proc. Lösung entsprechen. Der vierte Werth lässt sich nach meinen Resultaten nicht erklären; ich fand nirgends eine so starke Abnahme der Thermokraft. Von den übrigen Thermoketten existiren noch keine Resultate.

VII. Theorie.

Die Thermoketten mit umkehrbaren Electroden sind von Nernst[1]) behandelt worden und er leitet die Formel ab für die Differenz der electromotorischen Kräfte zweier gegen einander geschalteten Thermoketten von verschiedener Concentration

$$E_2 - E_1 = 0{,}860\,(T_2 - T_1) \log \text{nat} \frac{\mu_1}{\mu_2} \cdot 10^{-4} \text{ Volt},$$

1) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **4.** p. 171. 1889.

wo T_2 und T_1 die Temperaturen der Contactstellen und μ_1 und μ_2 die Concentrationen der combinirten Elemente bedeuten. Die Gleichung liefert um so genauere Werthe, je vollkommener die Salze dissociirt sind. Die Elemente aber, welche Messungen unterzogen sind, bestehen aus Lösungen, die weit davon entfernt sind, vollständig dissociirt zu sein. Thermokräfte mit sehr verdünnten Lösungen zu messen, hat nämlich seine Schwierigkeit, denn die Ketten liefern unsichere Werthe. Auf die Elemente mit concentrirteren Lösungen hat die Formel keine Anwendung, da man die Concentrationen der Lösungen in Bezug auf die dissociirten Molecüle nicht kennt. Die Resultate stimmen auch nicht mit der Formel überein, denn die Thermokraft *wächst* mit zunehmender Concentration bis zu einem Maximum. Nach der Theorie nimmt die Thermokraft der Temperaturdifferenz proportional zu. Factisch ist dies nicht der Fall, wie auch aus den Versuchen der früheren Beobachter hervorgeht. Es ist aber zu bedenken, dass in der Formel

$$E_2 - E_1 = 0{,}860\,(T_2 - T_1)\ \log\ \text{nat}\ \frac{\mu_1}{\mu_2}\ 10^{-4}$$

die Temperatur auch noch in dem Factor μ_1/μ_2 enthalten ist, denn die Ionenconcentration ist jedenfalls nicht unabhängig von der Temperatur. Es ist also nicht zu verwundern, dass die Proportionalität zwischen Temperaturdifferenz und Thermokraft nicht genau stattfindet. Betrachte ich nun noch die Resultate der vier verdünntesten Lösungen von $ZnCl_2$, so ergiebt sich entgegen dem Resultate von Ebeling eine Zunahme der Thermokraft mit zunehmender Verdünnung, wie es mit der Theorie übereinstimmt.

Setze ich das Verhältniss zweier aufeinander folgender Concentrationen, ohne den Dissotiationsgrad zu berücksichtigen, und ebenso die gefundenen Thermokräfte ein in die Formel

$$\frac{E_2 - E_1}{(T_2 - T_1)\log\,\text{nat}\,\frac{\mu_1}{\mu_2}} = 10^{-4} \cdot \frac{0{,}860}{2},$$

so sollte ich bei vollständiger Dissociation rechts die Gasconstante erhalten dividirt durch 2, da es sich um ein zweiwerthiges Metall handelt.

Für $t_2 - t_1 = 80^0 - 20^0$ erhalte ich

		$\frac{(E_2 - E_1)}{(t_2 - t_1) \log \text{nat} \frac{\mu_1}{\mu_2}}$
$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{0{,}175}{0{,}0895}$	$E_2 - E_1 = 0{,}0017$	$0{,}42 \,.\, 10^{-4}$
$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{0{,}444}{0{,}175}$	$E_2 - E_1 = 0{,}0048$	$1{,}1 \,\,.\, 10^{-4}$
$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{0{,}666}{0{,}444}$	$E_2 - E_1 = 0{,}0024$	$0{,}99 \,.\, 10^{-4}$

Von dem theoretischen Werthe $0{,}43 \,.\, 10^{-4}$ weichen die berechneten bedeutend ab mit Ausnahme des ersten, der aus den verdünntesten Lösungen berechnet ist. Schon Nernst weist darauf hin, dass die Berechnung dieser Elemente Schwierigkeiten macht, da die Dissociation ihrer Salze eine geringe ist und die Gleichung jedenfalls nur auf die sehr verdünnten Lösungen angewendet werden kann.

VIII. Zusammenstellung der Resultate.

I. Die Thermoelemente mit Lösungen von Metallsalzen und Electroden von den entsprechenden Metallen ergaben:

1. Die Unterschiede der Thermokräfte infolge der Concentrationsänderungen sind für die verschiedenen Salze ungleich gross; ferner hat sich bestätigt, dass die Maxima der Thermokräfte für gleiche Säuren an gleicher Stelle liegen.

2, Die von Hrn. Ebeling gefundenen Maxima bei 5 Proc. ergaben sich aus meinen Versuchen nicht; vielmehr nimmt die Thermokraft mit grösserer Verdünnung noch zu und scheint einem Grenzwerthe zuzustreben, wie es mit der Nernst'schen Theorie übereinstimmt.

3. Die Thermokräfte steigen stärker als der Temperaturdifferenz proportional und zwar sind die Abweichungen von der Proportionalität bei den verdünnten Lösungen grösser.

II. Die Thermoelemente mit Platinelectroden ergaben folgende Sätze:

4. Die Thermokräfte verhalten sich bei gleichen Säuren (wenigstens bei Sulfaten und Chloriden) sehr ähnlich, sowohl in Bezug auf die Grössenordnung als auch auf die Abhängigkeit von der Concentration.

5. Die Unterschiede der Thermokräfte infolge von Con-

centrationsverschiedenheiten sind im allgemeinen bedeutend grösser als bei den Elementen mit umkehrbaren Electroden.

6. Der Verlauf der Thermokraft mit steigender Temperatur ist nur von der Temperatur selbst abhängig, nicht aber von der Temperaturdifferenz. Vermuthlich ist dieser Satz auch auf die anderen Thermoelemente auszudehnen.

7. Die beiden Modificationen des Chromalauns verhalten sich verschieden. Der Uebergang von der violetten in die grüne Modification zeigt sich in einer bedeutenden Zunahme der Thermokraft im positiven Sinne.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer Hrn. Geheimrath Prof. Wiedemann meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die stets bereitwillige Unterstützung bei meiner Arbeit.

4. *Vertheilung der Magnetisirung in Nickeldraht bei gleichzeitiger Wirkung von Longitudinalzug und Torsion; von H. Nagaoka.*

(Hierzu Taf. V Fig. 1—6.)

Die Magnetisirung eines im magnetischen Felde befindlichen Nickeldrahtes lässt sich unter Umständen bei gleichzeitiger Wirkung von Zug und Torsion scheinbar umkehren [1]; diesen Zeichenwechsel der Magnetisirung verräth ein nahe dem oberen oder unteren Ende des Drahtes stehendes Magnetometer. Indessen ist es wünschenswerth, die thatsächliche Vertheilung der Magnetisirung längs des Drahtes gleichzeitig mit der Magnetometerablenkung zu untersuchen, weil der Zeichenwechsel, den jenes zeigen soll, nicht nothwendigerweise durch die Umkehrung der Magnetisirung am ganzen Drahte entlang, sondern auch durch andere verwickeltere Vertheilungszustände der Magnetisirung im Drahte bedingt sein könnte.

Die Vertheilung der Magnetisirung in Eisendrähten, welche im magnetischen Felde hin und her tordirt worden sind, wurde bereits von G. Wiedemann [2] untersucht. Die im Folgenden zu beschreibenden ähnlichen Versuche, welche ich an einem Nickeldrahte, dessen Magnetisirung scheinbar umgekehrt war, anstellte, ergaben, dass die Magnetisirung in jenem Zustande ganz regelmässig war; zeigte aber das Magnetometer scheinbare Neutralität an, so war die Vertheilung keine einfache; vielmehr konnte der Draht im allgemeinen als aus drei in einer Reihe hintereinander angeordnete Magneten bestehend angesehen werden.

Der benutzte Torsionsapparat hatte dieselbe Einrichtung wie ich sie in früheren Arbeiten (a. a. O.) beschrieben habe.

1) H. Nagaoka, Journal of the College of Science, Imp. Univ. Japan, **2.** p. 283. 1888; Phil. Mag. (5) **27.** p. 117. 1889. — L. Zehnder, Wied. Ann. **41.** p. 210. 1890. — Banti, Mem. R. Acc. d. Lincei (4) **7.** 1891; Beiblätter **17.** p. 357. 1893.

2) G. Wiedemann, Wied. Ann. **37.** p. 610. 1889.

Der Draht war innerhalb eines Messingrohres, dessen äusserer Mantel mit einer in Millimeter getheilten Scala versehen war, vertical aufgehängt. Längs dieses Rohres konnte eine kleine 5 mm lange Probespule, in deren Stromkreis ein empfindliches Galvanometer geschaltet war, rasch aufwärts geschoben werden. Diese Verschiebung der Spule wurde solange fortgesetzt, bis sie sich fast 20 cm vom oberen Ende des magnetisirten Drahtes entfernt befand, sodass seine Wirkung nicht mehr in Betracht kam. Das Galvanometer war ein Wiedemann'sches; seine Schwingungsdauer betrug 8,3 Secunden. Ein Magnetometer stand nahe dem oberen Ende des Drahtes, um die Magnetisirungscurven bestimmen zu können. Es ist hier zu bemerken, dass die Drähte zuvor stets in einem Porzellanrohr, welches eine horizontale ostwestliche Lage hatte, bis zur Rothgluth erhitzt wurden, um eine etwa vorhandene remanente Magnetisirung zu zerstören. Der Durchmesser des Drahtes betrug 1,30 mm und seine Länge 30 cm. Um die Feldintensität ändern zu können, wurde ein kleines Solenoid, welches den ganzen Draht umhüllt, in das Messingrohr hineingebracht.

Die Untersuchung geschah nun folgendermaassen: zuerst wurde die Wirkung des magnetisirenden Solenoids an und für sich auf die Probespule untersucht (sofern der Draht nur unter Wirkung der verticalen Componenten des erdmagnetischen Feldes stand, war dies offenbar überflüssig). Dann wurde der Draht in das Rohr eingeführt und nach Belastung der cyclischen Torsion und Detorsion unterworfen. Die magnetische Vertheilung wurde nun bei verschiedenen *constanten* Ablenkungen des Magnetometers auf der ganzen Länge des Drahtes untersucht. Da der Draht eigenthümlicherweise magnetisirt zu sein schien, wenn das Magnetometer Neutralität anzeigte, so wurde besonders die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, zu untersuchen, wie der Uebergang des Drahtes von einem magnetischen Zustande in den entgegengesetzten erfolgte.

Die Resultate der Versuche, die mit einem, unter der Wirkung des erdmagnetischen Feldes vertical gespannten, 30 cm langen Drahte ausgeführt wurden, sind in Fig. 1a und 1b graphisch dargestellt. Der Zug betrug 2330 kg-Gewicht

pro qcm und der Draht wurde um $\pm 180^0$ ($\pm 6^0$ pro cm) von der Nulllage aus nach beiden Seiten tordirt.

Fig. 1a stellt die Magnetisirungscurve dar, nachdem der Draht so hin- und hertordirt worden war, dass die Magnetisirung eine cyclische Aenderung und auch bereits einen Zeichenwechsel zeigte. Die Vertheilung wurde bei sieben verschiedenen Werthen der Magnetisirung (*A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G* wie in Fig. 1a markirt) untersucht. Die Ablenkungscurven des Galvanometers, welche sich ergaben, indem die Probespule von verschiedenen Anfangslagen aus verschoben wurden, sind in Fig. 1b dargestellt; dabei bezeichnen die Abscissen die mittlere Anfangslage der Spule, die Ordinaten die Ausschläge des Galvanometers. Hieraus ersieht man, dass solange die magnetische Ablenkung nicht sehr klein ist, wie in *A* und *G*, die Vertheilungscurven von der gewöhnlichen Kettenlinie nicht wesentlich abweichen. Obgleich ein Zeichwechsel der Magnetisirung stattfindet, so wird dadurch die Form der Vertheilungscurven keineswegs geändert, wie die Betrachtung der Curven *D* und *E* ergiebt, indem diese Curven mit den Curven *A* und *G* vor dem Zeichenwechsel nahezu symmetrisch sind.

Die Haupteigenthümlichkeit der Vertheilungscurven tritt auf, wenn die Magnetisiruug sich an der Schwelle eines Zeichenwechsels befindet; die Curven *B*, *C*, *F* zeigen entsprechende Uebergangsstufen der Vertheilungscurven. Sobald das Magnetometer Neutralität anzeigt, wird die Curve *B* wellenförmig, d. h. die oberen und unteren Enden des Drahtes sind in normalem Sinne magnetisirt, der mittlere Theil jedoch entgegengesetzt.

Bei weiterer Detorsion erleidet die Magnetometerablenkung einen Zeichenwechsel; hierdurch verwandelt sich die Vertheilungscurve *B* in *C*, indem bereits die erste Welle verschwindet, während die Magnetisirung in negativem Sinne das Uebergewicht erlangt, sodass überhaupt nur ein kleines Stück am unteren Ende des Drahtes positive Magnetisirung zeigt. Noch weitere Detorsion lässt dann die positive Magnetisirung vollkommen verschwinden, wie bei *D*. Das umgekehrte Verhalten zeigt sich, wenn die Magnetisirung von Negativ zu Positiv übergeht, wie es sich bei den Curven *F* und *G* beobachten lässt.

Fig. 2a zeigt die Magnetisirungscurve für einen kleineren Torsionswinkel $\pm 90^0$ (3^0 pro cm); die den Punkten *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F* entsprechenden Vertheilungscurven sind wieder bei gleicher Bezeichnung in Fig. 2b dargestellt. Die beiden Curven *B* und *E* deuten darauf hin, dass bei dem Zeichenwechsel das obere Ende des Drahtes zuerst entgegengesetzt magnetisirt wurde. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn der Draht noch kleinere Torsion (1^0 pro cm) erleidet, wie eine Betrachtung der Curven in Fig. 3b sofort zeigt. In Fig. 4 und Fig. 5 füge ich noch zwei Beispiele ähnlicher Vertheilungscurven hinzu, die bei Feldern von 1,9 und 3,7 C. G. S.-Einheiten erhalten wurden. Diese beiden Curven wurden wieder bestimmt, indem das Magnetometer Neutralität anzeigte und der Draht so detordirt war, dass die Magnetisirung sich in dem Uebergangszustande zwischen positiv und negativ befand. Hierdurch scheint es, als ob die Vertheilungscurven in jenem Zustande zwei Maxima und ein Minimum aufweisen; der Draht kann daher als aus drei Magneten, deren Enden entgegengesetzt magnetisirt sind, bestehend betrachtet werden.

Die vorhergehende Untersuchung über die Vertheilung wurde mit Drähten, welche nach wiederholten Hin- und Hertordiren ein völlig cyclisches Verhalten zeigten, ausgeführt; es bleibt die Frage zu beantworten übrig, wie die Magnetisirung im Drahte bei der ersten Torsion vertheilt wird. Zur Beantwortung dieser Frage wurde folgender Versuch mit einem Nickeldrahte angestellt, der aus demselben Stück geschnitten und in derselben Weise behandelt worden war wie die Obigen.

Der Draht wurde vertical aufgehängt und mit 2,1 kg-Gewicht belastet; darauf wurde die Vertheilung am ganzen Draht entlang bestimmt. Die Curve Fig. 6 *A* zeigt den Ausschlag des Galvanometers; dabei betrug die Magnetometerablenkung 9,5 Scalentheile. Nun wurde der Draht um 60^0 tordirt, dabei nahm die Magnetisirung zu und das Magnetometer zeigte eine Ablenkung von 65,8 Scalentheilen. Die entsprechende Vertheilung ist in Fig. 6 *B* aufgezeichnet. Diese beiden Curven sind denjenigen, welche vorher beschrieben worden sind, sehr ähnlich. Bei einer Drehung im entgegengesetzten Sinne nahm die Magnetisirung allmählich ab, und schliesslich zeigte das

Magnetometer Neutralität, wenn die Detorsion 42° betrug. Die entsprechende Vertheilung ist in Fig. 6 *C* wiedergegeben. Man ersieht daraus, dass die beiden Enden schon umgekehrt magnetisirt waren, während der mittlere Theil das frühere Zeichen noch beibehielt. Fig. 6 *D* gibt die Vertheilung der Magnetisirung bei $-60°$ und Fig. 6 *E* diejenige beim Zeichenwechsel von negativ zu positiv. Nachdem der Draht in cyclischen Zustand gebracht wurde, verwandelte sich die letzte Curve in Fig. 6 *F*. Diese Curven zeigen, dass der Zeichenwechsel von erster Torsion vorkommt und die Magnetisirung bereits eigenthümlicherweise vertheilt ist.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen in welcher Weise die Umkehrung der Magnetisirung stattfindet, und wie die magnetometrischen Ablenkungen dem Zustande des Drahtes entsprechen. Wir können daraus folgende Schlüsse ziehen.

1. Die Magnetisirung ist mit Bezug auf den Mittelpunkt des Drahtes symmetrisch vertheilt, mit Ausnahme des Falles, dass die Magnetometerablenkung eine sehr geringe ist.

2. Eine Umkehrung des Sinnes der Magnetisirung findet wirklich statt.

3. Bei Torsion des belasteten Drahtes ist die Vertheilung der Magnetisirung sehr verwickelt, wenn die Magnetometerablenkung sehr klein ist; der Draht scheint dann aus drei getrennten Magneten zu bestehen.

Die obigen Versuche wurden mit einer besonderen Sorte Nickeldraht angestellt. Magnetometrisch untersucht zeigten die Drähte, welche von drei verschiedenen Bezugsquellen herstammten, eine gleichartige Umkehrung, welche auch mit den Versuchen der Hrn. Zehnder und Banti übereinstimmt. Dass die Umkehrung der Magnetisirung wirklich stattfindet, unterliegt keinem Zweifel, aber der Uebergangszustand ist kein einfacher. Die Versuche des Hrn. Banti ergaben das etwas abweichende Resultat, dass die Torsion die nothwendige und ausreichende Bedingung für die Erreichung der Polaritätsumkehrung ist. Meine Einrichtung des Torsionsapparates hat mir nicht gestattet ohne gleichzeitige Wirkung von Longitudinalzug den Draht zu tordiren. Bei einer Feldintensität von 33,5 C. G. S.-Einheiten konnte ich nur mit Belastung von

ungefähr 3000 kg-Gewicht pro qcm die Umkehrung der Polarität hervortreten lassen. In meinem Falle war die Belastung auch die nothwendige Bedingung, besonders wenn man die Umkehrung in hohem Felde hervorzubringen hatte; es bleibt noch die Frage zu entscheiden, ob diese Abweichung in der Natur des Drahtes, oder in anderen Umständen begründet ist.

5. *Längenänderungen von Eisen-, Nickel- und Kobaltovoiden durch Magnetisirung; von H. Nagaoka.*

(Hierzu Taf. V Fig. 7—9.)

Trotz der vielen experimentellen und theoretischen Untersuchungen[1]) über die Längenänderungen eines Ferromagneticums bei seiner Magnetisirung scheint dieses Phänomen keine einfachen Beziehungen zu den in Betracht kommenden physikalischen Grössen zu bieten. Dass diese Aenderung in engem Zusammenhang mit der Magnetisirung stehen muss, ist jedoch längst vermuthet worden; Joule und Andere haben bereits behauptet, dass die Längenänderung in Eisen dem Quadrate der Magnetisirung proportional sei; aber die Giltigkeit dieses Gesetzes hört scheinbar bald auf, da im Eisen eine maximale Elongation existirt, wonach diese wiederum abnimmt, während sich nichts derartiges bei der Magnetisirung einstellt.

In meiner obencitirten früheren Arbeit habe ich das Vorhandensein von Hysteresis bei der Längenänderung in Eisen und Nickel infolge cyclischer Magnetisirungsprocesse betont; eine Erscheinung, welche die Frage nach dem Zusammenhang der Elongation mit der äusseren magnetisirenden Kraft noch complicirter macht. Damals habe ich mit Drähten experimentirt; es ist indessen zweckmässiger die Messungen an Ovoiden anzustellen, insofern als die Magnetisirung dann völlig gleichförmig vertheilt ist, was bei Drähten nicht genau der Fall

1) Joule, Phil. Mag. (3) **30.** p. 76 u. 225. 1847; Beetz, Pogg. Ann. **128.** p. 193. 1866; Mayer, Phil. Mag. (4) **46.** p. 177. 1873; Barrett, Phil. Mag. (4) **47.** p. 51. 1874; Righi, Mem. d. Bologna. (4) **1.** 1879; Barrett, Nature. **26.** p. 585. 1882; Bidwell, Proc. Roy. Soc. **40.** p. 109. u. 257. 1886; Phil. Trans. **179.** p. 205. 1888; Proc. Roy. Soc. **47.** p. 469. 1890; Cantone, Mem. d. R. Acc. d. Lincei. **6.** 1890; Rend. d. Acc. d. Lincei **6.** p. 252. 1890; Berget, C. R. **115.** p. 722. 1892; Lochner, Phil. Mag. (5) **36.** p. 498. 1893; Nagaoka, Phil. Mag. (5) **37.** p. 131. 1894. — Theoretisches bei, Kirchhoff, Wied. Ann. **24.** p. 52 u. **25.** p. 601. 1885; J. J. Thomson, Appl. of Dyn. to Phys. a. Chem. p. 47. 1888; Duhem, C. R. **112.** p. 657. 1891; Pockels, Arch d. Math. u. Phys. (2) **12.** p. 57. 1893.

Digitized by Google

sein kann. Durch die Freundlichkeit des Hrn. Dr. du Bois standen mir Ovoiden aus Eisen, Nickel und Cobalt zur Verfügung, welche er bei früheren Versuchen[1]) über die Magnetisirung in intensiven Feldern bei verschiedenen Temperaturen benutzt hatte.

Schon Cantone[2]) hatte zum Beweis der Kirchhoff'schen Theorie eine Reihe von Messungen mit Eisen- und Nickelovoiden ausgeführt, aber wegen der zu geringen Feldintensität war es ihm nicht gelungen die maximale Elongation in Eisen und die dem Grenzwerthe sich asymptotisch näherende Verkürzung in Nickel zum Vorschein zu bringen.

Es war weniger meine Absicht auf die verschiedenen Theorien einzugehen, wie Cantone einerseits und Chree[3]) andererseits es gethan haben, sondern eher die Beziehungen zwischen der Längenänderung und der gleichzeitig erfolgenden Magnetisirung experimentell aufzuklären. Wird die Elongation als Function des Quadrats der Magnetisirung betrachtet, so würde die Natur dieser Aenderung vereinfacht, und zwar ist das Joule'sche Gesetz eine erste Annäherung.

Die gebrauchten Bezeichnungen sind folgende: $\mathfrak{H}$ magnetische Intensität, $\mathfrak{J}$, Magnetisirung, i, Stromstärke, sämmtliche in C. G. S. Einheiten, e, Längenänderung der Rotationsaxe des Ovoids in Bruchtheilen der Länge, dabei bezeichnet das + Zeichen eine Verlängerung, das − Zeichen eine Verkürzung; $2a$, Länge der Rotationsaxe, $2b$, Durchmesser des Ovoids; n, Windungszahl der Spule pro Längeneinheit (cm), $2l$, Länge, 2ρ, lichte Weite der Spule; E, Elasticitätsconstante durch Dehnung.

Bevor ich zur Beschreibung der Versuche übergehe möchte ich nicht unterlassen Hrn. Geheimrath Prof. Kundt, Hrn. Dr. du Bois und Hrn. Dr. H. Rubens für ihre freundliche Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Die Beobachtungsmethode.

Die Ovoide hatten alle drei die gleichen Dimensionen: $2a = 18{,}0$ cm, $2b = 0{,}60$ cm, somit betrug das Axen-

1) du Bois, Phil. Mag. (5) **29.** p. 293. 1890.
2) l. c. (das Original war mir nicht zugänglich).
3) Chree, Phil. Trans. **190.** (A) p. 329. 1890.

verhältniss 30 und der entsprechende Entmagnetisirungsfactor[1]) 0,043.

Das Eisenovoid war aus weichem schwedischem Eisen angefertigt; das Nickelovoid enthält 99 Proc. Ni und Spuren von Kieselsäure, Eisen und Kupfer; das Cobaltovoid enthält Co 93,1, Ni 5,8, Fe 0,8, Cu 0,2, SiO_2 0,1, C 0,3. Es ist zu bemerken, dass das untersuchte Cobaltovoid infolge eines früheren Bruches aus drei getrennten Stückchen bestand, von denen das Mittlere 10,1 cm, die beiden Enden 2,8 cm bez. 5,1 cm lang waren. Die zusammentreffenden plangeschliffenen Trennungsflächen dieser Stückchen wurden durch umgewickeltes Papier aufeinander fest gehalten.

Die Spule hatte folgende Dimensionen: innerer Durchmesser 4 cm, äusserer 12,4 cm; Länge $2l = 36$ cm; sie bestand aus 425 Windungen 2 mm dicken Kupferdrahtes in 4 Lagen und 408 Windungen 4 mm dicken Drahtes in 6 Lagen, sodass $4\pi n = 290{,}8$ wurde. Der magnetisirende Strom wurde von Accumalatoren geliefert. In demselben Stromkreise befanden sich ein Torsionsgalvanometer von Siemens & Halske, sowie ein Metall- und ein Flüssigkeitsrheostat und ein Stromunterbrecher; das Galvanometer gehört Hrn. H. Dr. Lehmann, dem ich für dessen Benutzung meinen besten Dank ausspreche. Der Strom wurde immer nur allmählich geändert, niemals plötzlich geschlossen, wie es bei den meisten früheren Beobachtern üblich war.

In der Verlängerung der Spulenaxe, in „erster Hauptlage", stand ein Magnetometer; mittelst einer Compensationsspule konnte die Wirkung der magnetisirenden Spule allein fast compensirt werden, während der uncompensirte Theil jedesmal bestimmt und dafür corrigirt wurde. Bei Eisen und Nickel geschah die Bestimmung der Magnetisirung nach der Längenänderungsbeobachtung, bei Cobalt erfolgten beide Messungen gleichzeitig.

Die Längenänderung des Ovoids wurde mittels desselben Apparates, den ich bei meiner früheren Arbeit gebraucht hatte, bestimmt; es sei auf die genaue Beschreibung desselben

---

1) Vgl. die Tabelle berechnet von Hrn. du Bois, Wied. Ann. **46.** p. 497. 1892 oder „Magnetische Kreise" p. 45. Berlin, 1894.

(a. a. O. p. 132) hingewiesen, und hier nur folgendes kurz erwähnt. Im Wesentlichen bestand er aus einer starken Messingstange mit ∨ förmiger Längsfurche, in die in einer Reihe das Ovoid sammt mehreren cylindrischen Messing- und Zinkstäbchen gelegt wurden. Letzteres diente zur Temperaturcompensation und wurde daher so gewählt, das die gesammte Ausdehnung des Zinkstäbchens und des ferromagnetischen Ovoids gleich derjenigen der Messingstange wurde. Ein Ende der Stäbchenreihe war fest geklemmt, während das andere mit einem kleinen Hebel in Berührung stand. Dieser Hebel war an beiden Seiten mit regulirbaren Federn gespannt, sodass die Reihe von Stäbchen unter geringem Druck stand und bei etwaigen Verkürzungen das Zurückziehen nicht durch Reibung verhindert wurde.

Diesmal erfuhr die optische Einrichtung zur Messung der Hebelablenkung eine kleine Abänderung. Statt des Spiegels wurde ein kleines rechtwinkliges Prisma auf den Hebel geklebt. Das Bild des in dem Spalt des Collimators des Spectroscops gespannten Coconfadens wurde nach der Reflexion im Prisma, durch ein Fernrohr, welches auf dem Collimator senkrecht steht, beobachtet. Der Vortheil der Ersetzung des Spiegels durch ein Prisma liegt in der Deutlichkeit des reflectirten Bildes. Das Ocular des Fernrohrs wurde mit einem Micrometermicroscop abgesetzt; ein Trommeltheil entspricht dem Winkel von 0″,474, also, da die Länge des Hebelarms 1,24 mm beträgt, einer Verschiebung um $1{,}42 \cdot 10^{-6}$ mm ($= 0{,}791 \cdot 10^{-8}$ der Rotationshauptaxe der Ovoide). Im Allgemeinen betrug der Fehler der einzelnen Beobachtung nicht mehr als 2 Trommeltheile.

An dieser Stelle möchte ich einige Bemerkungen über die verschiedenen Methoden einschalten, die bisher zur Bestimmung der Längenänderung angewendet worden sind. Im Allgemeinen sind zwei Methoden üblich: die der Verschiebung von Interferenzstreifen und die des „optischen Hebels“. Die erste wurde von Mayer, Cantone, Berget und Lochner mit Vortheil benutzt, während die zweite von Bidwell und mir angewendet worden ist. In meiner früheren Arbeit habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass zur Messung der Hysteresis, welche die Längenänderung bei cyclischer Magnetisirung be-

gleitet, bisweilen die Bestimmung einer äusserst kleiner Verschiebung, von der Grössenordnung eines Hundertstel der Wellenlänge des Natronlichtes erforderlich ist. Trotz der Empfindlichkeit der Interferenzstreifenmethode ist es nicht leicht, wegen der schwer controllirbaren Verschiebungen des Streifens, solche kleine Aenderungen mit Genauigkeit zu messen. Der Kleinheit der zu messenden Grösse, sowie der Schwierigkeit der Beobachtung würde es zuzuschreiben sein, dass viele Beobachter bei ihren Versuchen das Eintreten der Hysteresis durch remanente Magnetisirung bemerkt und trotzdem keine besondere Rücksicht darauf genommen haben. Mittelst des Hebelapparates und der optischen Einrichtung, die ich beschrieben habe, konnte man nun die ganze „magnetische Geschichte" der Längenänderung während eines cyclischen Processes studiren. Der eigentliche Vortheil der optischen Einrichtung, die übrigens auch zu anderen Zwecken angewendet werden kann, liegt darin, dass man durch Einstellung des Fernrohres auf Unendlich stets bei bequemer Stellung des Collimotors und des Fernrohrs beobachten kann, ohne die Constante des Micrometers zu ändern. Die Methode würde für solche Versuche sehr geeignet sein, bei denen man mit dem Beobachtungsraum sparen muss, und zwar ist ein 50 cm langes Fernrohr ebenso empfindlich wie die Scalenablesung Bidwells in einer Entfernung von 7,3 m. Bei meinen Versuchen wurden die Spule, der Collimator und das Fernrohr auf einem und demselben festen Pfeiler aufgebaut.

Discussion der Fehlerquellen.

Der Geringfügigkeit der Erscheinung wegen gibt es verschiedene Fehlerquellen, die sich bei den Beobachtungen leicht einschleichen können. Schon eine Temperaturerniedrigung um 0,2° genügt, um die ganze Erscheinung in Eisen zu verdecken; die Erhaltung einer constanten Temperatur sowie besondere Einrichtungen, um den Messapparat vor diesem störenden Einfluss zu schützen, sind daher unbedingt nöthig. Das einfachste Mittel dazu besteht in einem momentanen Schliessen des magnetisirenden Stromes, falls man die Beobachtung sofort machen könnte. Obwohl diese Methode fast von allen Beobachtern benutzt wurde, ist es unmöglich, die Beobachtung

in stetiger Folge auszuführen. Vielmehr muss der Magnet nach jedesmaliger Beobachtung entmagnetisirt werden; sonst ist es wahrscheinlich, dass die Messung mit einem Fehler infolge der Hysteresis behaftet sein würde.

Durch das schon beschriebene Compensationsverfahren [1]) kann die Wärmewirkung sehr vermindert werden, falls die Temperatur sich nicht plötzlich ändert, sodass die Erwärmung der Stäbchen und des Stativs nicht gleichzeitig stattfindet. Bei meinem Apparat habe ich noch eine Abkühlungsvorrichtung hinzugefügt; die Spule war dazu auf ein doppelwandiges Messingrohr gewickelt, sodass Wasser aus der Leitung im Rohre frei circuliren konnte; ein hineingestecktes Thermometer gestattete die Temperaturvariationen im freien Raume der Spule bis auf hundertstel Grad zu bestimmen. Im allgemeinen herrscht ein Temperaturunterschied von 7° bis 8° zwischen dem circulirenden Wasser und der Umgebung. Infolgedessen würde derjenige Theil des Messingstativs, welcher aus der Spule hinausragte, höhere Temperatur als der in der Spule befindliche Theil haben; dieser Ungleichheit der Temperaturvertheilung wegen war es nöthig, die Oeffnungen der Spule mit Watte zu verstopfen und die Wassercirculation vier Stunden lang vor jeder Messung fortzusetzen, damit sich das System in stationärem Temperaturzustande befinde. Die richtige Länge des Compensationsstäbchens wurde aus einer Reihe von Versuchen bestimmt; eine kleine uncompensirte Längendifferenz konnte durch Ablesen des Thermometers corrigirt werden. Die Temperaturänderung betrug höchstens 0,2°, sodass die anzubringende Correction sehr gering war.

Die Wichtigkeit einer ausreichenden Centrirung des Magnets ist von vielen Seiten betont worden; in meinem Falle war der Magnet innerhalb 1 mm längs und quer zur Axe der Spule richtig eingestellt, die Verschiebung des Centrums um einige Millimeter längs der Axe hatte keinen merklichen Einfluss auf das Resultat.

Eine häufig vernachlässigte Correction rührt von der Ungleichförmigkeit des magnetischen Feldes innerhalb der

1) Dieses Verfahren rührt von Cantone her; zur Zeit meiner früheren Arbeit (l. c.) war seine Untersuchung mir indessen unbekannt.

Spule her. Da die Oeffnung der Spule gegen ihre Länge nicht immer vernachlässigt werden darf, werden von dem Centrum entfernt gelegene Theilchen des Magnets nach dem Faraday-Thomson'schen[1]) Princip der Mitte der Spule sich zu nähern streben.

Die durch diese Kraft bedingte Verkürzung des Stabes genau zu berechnen, ist sehr verwickelt, aber man kann einen angenäherten Ausdruck dafür finden, welcher zum Zweck der Correction genügend genau sein wird.

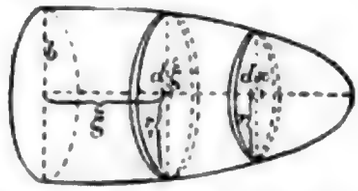
Da diese Correction nur bei intensiven Feldern anzubringen ist, nehmen wir an, dass der Unterschied der Magnetisirung im Centrum und am Ende des Magnets sehr gering sei. Die Elongation δa der Hauptaxe wird dann durch folgende Gleichung[2]) gegeben:

$$E\,\delta a = 2\,\Im_m \left\{ a\,\mathfrak{H}_m + 2\,\pi\,n\,i\left(\sqrt{\varrho^2 + (a-l)^2} - \sqrt{\varrho^2 + (a+l)^2}\right)\right\}$$

---

1) Sir Wm. Thomson, Rep. of Pap. on Electr. and Mag. p. 499.

2) Diese Gleichung ist in folgender Weise hergeleitet: Die Kraft, mit welcher ein magnetisches Theilchen vom Volumen v nach dem Centrum hingezogen wird, ist $v\,\Im\,(\partial\,\mathfrak{H}/\partial\,x)$, wo x in der Richtung der Spulenaxe angenommen ist. Fällt die Hauptaxe des Ovoids mit der Spulenaxe zusammen, so wird eine Elementarscheibe $\pi\,r^2\,dx$ (vgl. beistehende Figur) senkrecht zur Axe mit der Kraft $\pi r^2 dx\,\Im(\partial\,\mathfrak{H}/dx)$ nach dem Centrum gezogen. Der Druck auf die Fläche $\pi\,r_1^2$ beträgt durchschnittlich



$$\frac{1}{\pi\,r_1^2}\int_{\xi}^{a} \pi\,r^2\,\Im\frac{\partial\,\mathfrak{H}}{\partial\,x}\,\partial\,x$$

zur Flächeneinheit; die dadurch erfolgende Verkürzung der Elementarstrecke $d\,\xi$ wird

$$= \frac{d\,\xi}{E\,\pi\,r_1^2}\int_{\xi}^{a} \pi\,r^2\,\Im\,\frac{\partial\,\mathfrak{H}}{\partial\,x}\,dx\,.$$

Die genannte Verkürzung der Hauptaxe

$$\delta\,a = \frac{\Im_m}{E}\int_{-a}^{a}\frac{d\,\xi}{1-\frac{\xi^2}{a^2}}\int_{\xi}^{a}\left(1-\frac{x^2}{a^2}\right)\frac{\partial\,\mathfrak{H}}{\partial\,x}\,dx,$$

worin für $\mathfrak{H}_m$ die mittlere Intensität und für $\mathfrak{I}_m$ die mittlere Magnetisirung zu setzen ist.

Unter derselben Voraussetzung lautet die Formel für einen Draht von der Länge $2a$:

$$E\,\delta a = 2\,\mathfrak{I}_m \{\mathfrak{H}_a a + 2\pi n i(\sqrt{\varrho^2 + (a-l)^2} - \sqrt{\varrho^2 + (a+l)^2})\}.$$

Bei der benutzten Spule war $\mathfrak{H}_o = 1{,}06\,\mathfrak{H}_a$; setzen wir $\mathfrak{I}_m = 1500$, $E = 1{,}8 \cdot 10^{12}$, so würde

$$\frac{\delta a}{2a} < 03{,}0 \cdot 10^{-7} \text{ pro Amp.}$$

Diese Correction ist daher nur bei intensiven Feldern merklich.

Bidwell[1]) hat bei seinen bekannten Versuchen diese Correction vernachlässigt; die einzusetzende Verkürzungscorrection für seinen 10 cm langen Draht beträgt pro Amp.

---

wo

$$\mathfrak{H} = 2\pi n i \frac{\partial}{\partial x}\left[\sqrt{\varrho^2 + (x+l)^2} - \sqrt{\varrho^2 + (x-l)^2}\right] = 2\pi n i \frac{\partial h}{\partial x},$$

wenn

$$h = \sqrt{\varrho^2 + (x+l)^2} - \sqrt{\varrho^2 + (x-l)^2}$$

gesetzt wird.

Nach der Integration in Bezug auf x, findet man

$$\delta a = \frac{2\pi n i}{E} \int_{-a}^{a} \frac{d\xi}{1 - \frac{\xi^2}{a^2}} \left[-\left(1 - \frac{\xi^2}{a^2}\right) \frac{\partial h}{\partial \xi} + \int_{\xi}^{a} \frac{2x}{a^2} \frac{\partial h}{\partial x} dx \right].$$

Die untere Grenze $\xi < a < l$; ferner ist $\partial h / \partial x$ eine beständig mit wachsendem x abnehmende Function; wenn also die Variation der magnetischen Intensität nicht gross ist, kann man von vornherein statt

$$2\pi n i \int_{\xi}^{a} x \frac{\partial h}{\partial x} dx$$

einfach

$$\mathfrak{H}_m \int_{\xi}^{a} x\, dx$$

schreiben, wo $\mathfrak{H}_o > \mathfrak{H}_m > \mathfrak{H}_a$. Daraus ergiebt sich die gegebene Formel.

1) l. c. Da die Oeffnungen seiner Spule mir unbekannt waren, habe ich diese aus der gegebenen Grösse seiner Figur geschätzt, indem die Länge der Spule mir bekannt war.

$0{,}2 \cdot 10^{-7}$ der ganzen Länge, für den 7,5 cm langen Draht $0{,}06 \cdot 10^{-7}$, und die dadurch hervortretende Verkürzung in dem intensiven Felde, welches er benutzte, sogar $0{,}8 \cdot 10^{-7}$, was vermuthlich den Verlauf seiner Curve wenig abändern würde.

Es konnte die Frage entstehen, ob nicht durch die cyklische Magnetisirung hervorgerufene Temperaturerhöhung eine Aenderung der Länge verursacht habe; in Eisen beträgt aber diese Erhöhung höchstens 0,0004° C. pro Cyklus und die dadurch eintretende Längenänderung ist nur $5 \cdot 10^{-8}$, was sicher vernachlässigt werden darf. Trotzdem habe ich beobachtet, dass nach einer grossen Anzahl von rasch wiederkehrenden Cyklen der Magnet sich erwärmt und erst nach einigen Minuten in den stationären Zustand zurückkehrt.

Die Hauptresultate.

Statt die beobachteten Zahlen anzugeben, werde ich sie durch drei Systeme von Curven veranschaulichen. Die Curven $[\mathfrak{H}, e]$ (punktirte Linien) stellen die Längenänderung e als Ordinate und die äussere magnetische Intensität $\mathfrak{H}$ als Abscisse dar (die im Innern der Ovoide herrschende Intensität beträgt nur $\mathfrak{H} - 0{,}043\ \mathfrak{J}$); die Curven $[\mathfrak{J}, e]$ (dünn ausgezogene Linien), e als Function der Magnetisirung $\mathfrak{J}$; die Curven $[\mathfrak{J}^2, e]$ (starke Linien), e als Function des Quadrates der Magnetisirung $\mathfrak{J}$.

1. *Eisen*: Von den bei verschiedenen Cyklen beobachteten Längenänderungen beschreibe ich, um Complicationen und Wiederholungen zu vermeiden, nur die einem Cyklus bei 5,8° C. zwischen $\mathfrak{H} = 390$ und $\mathfrak{H} = -387$ entsprechenden; die Hauptresultate sind bei den verschiedenen Cyklen nicht merklich verschieden.

Die Curve $[\mathfrak{H}, e]$ (Fig. 7) zeigt die Aenderung in zehnmilliontel der Axenlänge als Einheit. Allmählich nimmt die Verlängerung mit aufsteigender magnetisirender Intensität zu, bis sie einen Wendepunkt erreicht; dann wächst die Längenänderung nur noch sehr langsam bis zu Maximum. Von dort nimmt sie wieder ab, und zwar erreicht die Axe ihre ursprüngliche Länge wieder bei $\mathfrak{H} = 305$; dann fängt sie an, sich noch weiter zusammenzuziehen. Für abnehmende Felder verläuft die Curve zuerst unter der früheren bis $\mathfrak{H} = 120$; die Verlängerung setzt sich noch weiter fort und erreicht ihr

Maximum in einem relativ schwachen Felde. Bei der Feldintensität Null gewinnt die Axe noch nicht ihre frühere Länge zurück; bei der Umkehrung des magnetisirenden Stromes findet man ein Maximum, von welchem an die Veränderung wiederum einen ähnlichen Verlauf wie vorher zeigt. Die Natur der Curve ist nicht verschieden von derjenigen, welche ich früher bei einem Drahte beobachtet habe.

Die demselben Cyklus angehörende Curve $[\mathfrak{J}, e]$ zeigt wie die Curve $[\mathfrak{H}, e]$ eine besondere Art Hysteresis und steht fast symmetrisch in Bezug zur Linie der Magnetisirung Null. Es ist zu bemerken, dass die minimale Verlängerung während des Cyklus erst bei $\mathfrak{J} = 0$ zum Vorschein kommt und die Magnetisirung bei maximaler Verlängerung derjenigen in der Nähe der maximalen Krümmung der Magnetisirungscurve entspricht.

2. *Nickel:* Dieses Metall zeigt starke Verkürzung, die mit aufsteigender magnetischer Intensität einem Grenzwerthe sich asymptotisch nähert. Die Cykluscurve (Fig. 8) $[\mathfrak{H}, e]$ und $[\mathfrak{J}, e]$ stehen symmetrisch in Bezug zur Linie $\mathfrak{H} = 0$ und $\mathfrak{J} = 0$ resp. Eine bemerkenswerthe Eigenschaft findet man an der Curve $\mathfrak{J}, e$; die Hysteresis, die sich sehr deutlich bei der Curve $[\mathfrak{H}, e]$ sehen lässt, ist fast vollständig verschwunden, und die Curve weist eine der Parabel ähnliche Form auf.

3. *Kobalt:* Kobalt verkürzt sich wie Nickel; von der maximalen Contraction fängt es jedoch im Gegensatz zu diesem Metall an sich wieder beständig der früheren Länge zu nähern. Die beiden Metalle Eisen und Kobalt verhalten sich in entgegengesetzter Weise, sodass die Curven $[\mathfrak{H}, e]$ und $[J, e]$ (Fig. 3) für Kobalt die den Spiegelbildern derselben Curven für Eisen entsprechenden analogen Eigenschaften aufweisen. Die maximale Contraction tritt aber bei viel intensiverem Felde auf. Ich möchte hier bemerken, dass die Magnetisirung während des Cyklus eine gewisse häufig beobachtete Einseitigkeit zeigte.

Die Cykluscurven zeigen, dass nach einmaliger Magnetisirung eine Verkürzung oder Verlängerung im Sinne der früheren Aenderung zurückbleibt, obwohl die Magnetisirung scheinbar verschwunden ist. Würde dieses Zurückbleiben durch Mängel des messenden Apparates hervorgebracht, so müsste sich von einem Cyklus zum anderen die Gestalt der

Digitized by Google

erhaltenen Curven verändern, was in der Wirklichkeit nicht der Fall ist — die Curven bleiben bei wiederholten Cyklen fast dieselben. Die Längenänderung ist auf eine Aenderung im molecularen Zustande zurückzuführen. Die beobachtete Erscheinung würde daher bewiesen, dass der moleculare Zustand nach einmaliger Magnetisirung anders geworden ist, obgleich das Magnetometer die Magnetisirung Null zeigt. Dass dieses Zurückbleiben durch langsam folgende Kreisläufe des wechselseitig einwirkenden und allmählich verschwindenden magnetisirenden Stromes erlischt, führt uns dazu, zu behaupten, dass wir den früheren molecularen Zustand nicht erreichen können, bloss durch die Anwendung des entgegengesetzten fliessenden Stromes, sondern nur durch den eben erwähnten Entmagnetisirungsprocess. Dieses Zurückbleiben muss von der Form des Magnets beeinflusst sein, weil bei Drähten, die ich in der früheren Arbeit angewandt habe, diese Erscheinung in stärkerem Grade eingetreten ist.

Die Curven $[\mathfrak{J}^2, e]$: Die Curve $[\mathfrak{J}, e]$ hat für alle drei Metalle einige gemeinsame Eigenschaften. Während eines magnetischen Cyklus ist die Curve symmetrisch zu beiden Seiten der Linie $\mathfrak{J} = 0$, und die minimale Verlängerung oder Verkürzung tritt bei $\mathfrak{J} = 0$ ein. Daraus kann man schliessen, dass die Längenänderung eine gerade Function der Magnetisirung ist. Ferner beträgt die Kraft, welche die — durch senkrecht zur Magnetisirung gedachte Flächen getrennter — Hälften aufeinander ausüben, $2\pi\mathfrak{J}^2$ pro Flächeneinheit; endlich muss die von dem Maxwell'schen Ausdruck des Zwanges herrührende Längenänderung proportional dem Quadrate der Induction sein. Unter Berücksichtigung dieser Umstände wurde es zweckmässig gefunden, auch die Curven $[\mathfrak{J}^2, e]$ zu construiren.

Bei Eisen (Fig. 7) und Kobalt (Fig. 9) hat diese Curve eine, einer Hyperbel ähnliche, Gestalt; zuerst läuft die Curve in gerader Linie, dann zeigt sie starke Krümmung, endlich wird der Verlauf wieder gerade. In Nickel (Fig. 2) sieht man nur schwache Krümmung bei starker Magnetisirung.

Die Curven $[\mathfrak{J}^2, e]$ für drei Metalle zeigen, dass *die Längenänderuug fast in linearer Beziehung mit dem Quadrate der Magnetisirung steht;* und zwar ist das Joule'sche Gesetz für Eisen auch für Nickel und Kobalt bei schwacher Magnetisirung giltig.

Cantone hat die Beziehung gefunden, dass die Verlängerung dem Quadrate der äusseren magnetisirenden Intensität proportional sei. Dass es so sein müsse, erklärt sich leicht; infolge des grossen Entmagnetisirungsfactors seines Magnets muss die Magnetisirung noch bei einem ziemlich starken äusseren Felde fast eine lineare Beziehung mit der Magnetisirung aufweisen; daraus ist das besprochene Gesetz von vornherein zu schliessen.

Berlin, Physik. Institut der Universität, Juli 1894.

6. *Ueber die Bestimmung von Inductionscoefficienten mit dem Telephon; von Adolf Heydweiller.*

Die gegenseitige und Selbstinduction von Drahtrollen lässt sich zurückführen auf die Induction von Normalrollen, auf eine Capacität und Widerstände oder auf einen Widerstand und eine Zeit. Die letztere Bestimmung ist im allgemeinen umständlicher und schwieriger, als die beiden ersten auf Vergleichungen beruhenden. Die Vergleichung einer Selbstinduction mit der Induction von Normalrollen ist kürzlich von Hrn. Grätz [1]) besprochen worden; in Fällen, wo eine nicht zu kleine, gut bestimmte Capacität zur Verfügung steht, wird man, namentlich für kleinere Inductionen, von der zweiten Bestimmungsweise mit Vortheil Gebrauch machen können. Methoden hierzu sind von Maxwell [2]), Roiti [3]), G. C. Foster [4]) unter Verwendung des Galvanometers als Messinstrument angegeben worden. Hr. Max Wien [5]) ersetzt das Galvanometer durch sein optisches Telephon; beide Instrumente setzen eine feste Aufstellung, und das letztere auch eine nicht ganz leicht auszuführende gute Justirung voraus. An Einfachheit der Handhabung ist ihnen das von Hrn. F. Kohlrausch [6]) mit so grossem Erfolge in die Messtechnik eingeführte gewöhnliche Telephon überlegen. Es hat bekanntlich keine Schwierigkeit, die Maxwell'sche Methode zur Bestimmung der Selbstinduction durch Capacität und Widerstände in der Wheatstone'schen Brücke mit Wechselströmen und Telephon aus-

1) Grätz, Wied. Ann. **50.** p, 766. 1893.

2) Maxwell, Electr. und Magn., deutsch von Weinstein. 2. p. 528. 1883.

3) Roiti, N. Cim. (3) **16.** p. 165. 1884.

4) G. C. Foster, Phil. Mag. (5) **23.** p. 121. 1887; vgl. Heydweiller, Hülfsbuch f. d. Ausführung electrischer Messungen. 1892. p. 196 ff.

5) M. Wien, Wied. Ann. **44.** p. 689. 1891.

6) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **11.** p. 653. 1880.

zuführen, sofern man nur hinreichend inductions- und capacitätsfreie Widerstände benutzt und gegenseitige Induction der einzelnen Brückenzweige vermeidet. Dagegen hat Hrn. Foster's Versuch bei seiner Methode zur Bestimmung gegenseitiger Induction das Telephon zu verwenden, zu keinem befriedigenden Ergebniss geführt. Die Ursache dieses Misserfolges und die zu einem besseren Ergebniss erforderliche Abänderung der Methode sollen im Folgenden dargelegt, und gleichzeitig die Brauchbarkeit des Telephons zu derartigen Messungen, sowie die damit erreichbare Genauigkeit durch einige sich gegenseitig controllirende Bestimmungen geprüft werden.

Wir gehen aus von der im Schema (Fig. 1) angedeuteten Wheatstone'schen Brückenanordnung. Von den beiden Rollen, deren gegenseitige Induction p_{16} zu bestimmen ist, sei die eine in den Hauptzweig 6 mit der periodischen Stromquelle (Inductorium) eingeschaltet, die andere, von grösserer Selbstinduction p_1 in den Seitenzweig 1; Zweig 2 enthalte die Capacität c_2 und den inductionsfreien Widerstand w_2; ebensolche, w_3 und w_4, die Zweige 3 und 4, Zweig 5 das Telephon.

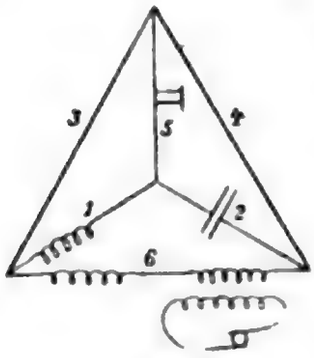


Fig. 1.

Dann ist die Bedingung für das Gleichgewicht der Brücke (Stromlosigkeit des Brückenzweiges 5) nach Lord Rayleigh [1])

$$w_1' w_4' = w_2' w_3',$$

wenn $w_1' w_2' \ldots$ die Widerstandsoperatoren (Verhältniss zwischen Spannungsunterschied der Enden und Stromstärke) in den Zweigen 1, 2 . . . bedeuten.

Nun ist

$$w_2' = w_2 - \frac{i}{\omega c_2}, \quad w_3' = w_3, \quad w_4' = w_4,$$

sowie

$$w_1' = w_1 + i\omega\left(p_1 - \frac{p_{16}}{a_1}\right),$$

wenn ω die mit 2π multiplicirte Frequenz des Wechselstromes, a_1 das Verhältniss der Stromamplituden in den Zweigen 1 und 6, und die Stromstärke in 6 gleich $e^{i\omega t}$ ist. [2])

1) Rayleigh, Proc. R. Soc. Lond. **49.** p. 203. 1891.
2) Vgl. M. Wien, Wied. Ann. **44.** p. 698. 1891.

Ferner ist

$$\frac{1}{a_1} = \frac{w_2' + w_4'}{w_4'} = 1 + \frac{w_2}{w_4} - \frac{i}{\omega c_2 w_4},$$

also

$$w_1' = w_1 - \frac{p_{16}}{c_2 w_4} + i\omega\left(p_1 - p_{16} \cdot \frac{w_2 + w_4}{w_4}\right).$$

Es ist hierbei angenommen, dass die Wirkungen von Selbstinduction und gegenseitiger Induction im Zweige 1 entgegengesetzt gerichtet sind, was durch geeignete Schaltung der Rollen leicht zu erreichen ist.

Die Bedingung für die Stromlosigkeit im Zweige 5 wird daher:

$$w_1 w_4 - \frac{p_{16}}{c_2} + i\omega\left(w_4 p_1 - (w_2 + w_4) p_{16}\right) = w_2 w_3 - \frac{i w_3}{\omega c_2}$$

und zerfällt in die beiden:

$$w_1 w_4 - w_2 w_3 = \frac{p_{16}}{c_2}$$

und

$$p_1 = p_{16} \frac{w_2 + w_4}{w_4} - \frac{w_3}{w_4} \frac{1}{\omega^2 c_2}.$$

Das Gleichgewicht der Brücke ist also im allgemeinen von der Frequenz des Wechselstromes abhängig, und daher ist bei Anwendung von Inductorium und Telephon ein völliges Verstummen des letzteren nicht zu erreichen.

Wohl aber tritt dasselbe ein in dem besonderen Falle $w_3 = 0$, für welchen

$$p_{16} = w_1 w_4 c_2$$

und

$$p_1 = p_{16} \frac{w_2 + w_4}{w_4} = w_1 (w_2 + w_4) c_2$$

wird.

Man bestimmt also gleichzeitig die gegenseitige Induction der beiden Rollen und die Selbstinduction der einen, die letztere allerdings, wie wir sehen werden, mit geringerer Genauigkeit.

Man hat jetzt die Foster'sche Anordnung mit dem allerdings wesentlichen Unterschied, dass der Capacität c_2 noch der Widerstand w_2 zugeschaltet ist. Das Fehlen desselben hat wahrscheinlich Foster's Misserfolg bei Anwendung des Telephons bedingt, da für $w_2 = 0$ die zweite Bedingung für die Stromlosigkeit im Telephonzweig nicht erfüllt ist.

Digitized by Google

Bei der Ausführung der Methode empfiehlt es sich (ist aber nicht nothwendig) von der Wheatstone'schen Brücke auszugehen und erst bei der Abgleichung den Widerstand w_3 allmählich gleich Null zu machen. Fig. 2 gibt die Anordnung: J ist das Inductorium, T das Telephon, b_1 und b_2 sind zwei Brückendrähte mit Schleifcontakten s_1 und s_2, I und VI die Inductionsspulen, in die Zweige 1, 2 und 4 sind inductionsfreie Rheostatenwiderstände eingeschaltet. Man gleicht zunächst die letzteren annähernd auf das Stromminimum im Telephonzweig ab, das man durch abwechselndes Verschieben der Schleifcontacte s_1 und s_2 und genaueres Abgleichen von w_2 und w_4 verfeinert, wobei der Schleifcontact s_2 immer mehr nach dem rechten Ende von b_2 hinrückt, bis endlich für $w_3 = 0$ die vollkommene Tonlosigkeit des Telephons erreicht wird.

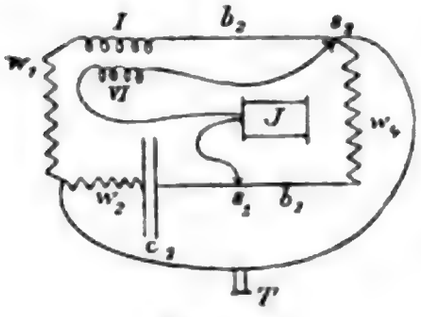


Fig. 2.

Die doppelte Abgleichung, die durch die beiden Bedingsgleichungen erfordert wird, lässt sich in dieser Weise leicht und schnell erreichen, im Gegensatz zu der Anwendung des Galvanometers in der Brücke, bei der sie ziemlich mühselig und zeitraubend ist. Die genaue Abgleichung von w_2, von der die Bestimmung von p_1 abhängt ist etwas schwieriger und unsicherer, als die von w_4.

Als Messobjecte habe ich zwei Galvanometerrollen von etwa 7,5 cm Durchmesser mit je zwei Wickelungen benutzt; die Widerstände sind für Rolle *A* 0,67 und 1,25 Ohm für Rolle *B* 0,277 und 0,282 Ohm. b_1 und b_2 sind zwei ausgespannte 1 m lange Neusilberdrähte von 3,82 und 1,09 Ohm. Sämmtliche Widerstände wurden untereinander verglichen und auf eine gemeinsame Einheit bezogen.

c_2 ist ein Condensator von 0,30 M. F. Capacität, J ein kleines Inductorium nach F. Kohlrausch und T ein Ericsson'ches Telephon.

Es wurden folgende Messungen und Controllbestimmungen ausgeführt, sämmtlich mit Wechselströmen und Telephon:

1. Die Bestimmung der gegenseitigen Induction der beiden Wickelungen jeder Rolle und der grösseren Selbstinduction nach der vorstehenden Methode für verschiedene Widerstände

Digitized by Google

in den Seitenzweigen. Die Ergebnisse gibt nachstehende Zusammenstellung:

Rolle A.

w_1 Ohm	w_2 Ohm	w_4 Ohm	p_{16} 10^{-4} Quadrant	p_1 10^{-4} Quadrant
12,54	96,87	76,30	2,870	6,514
12.54	96,96	76,08	2,862	6,507
22,72	53,00	41,97	2,860	6,473
106,74	11,52	8,95	2,866	6,560
106,74	10,94	8,95	2,866	6,371
		Mittel	2,865	6,485
		Rolle B.		
11,55	0,87	68,58	2,208	2,233
21,75	0,51	33,77	2,208	2,237

2. Bestimmung der Selbstinductionen p_1 mit dem gleichen Condensator nach Maxwell's Methode[1]).

Es ergab sich:

Rolle A: $p_1 = 6{,}523 \cdot 10^{-4}\, Q$ (1 Bestimmung)

„ B: $p_1 = 2{,}246 \cdot 10^{-4}\, Q$ (2 Bestimmungen).

3. Vergleichung der gegenseitigen und der Selbstinduction nach Maxwell's Methode[2])

Dieselbe ergab für Rolle A: $p_1/p_{16} = 2{,}278$ gegen 2,277 nach 1 und 2; für Rolle B: $p_1/p_{16} = 1{,}012$ gegen 1,019 nach 1 und 2.

4. Vergleichung der Selbstinductionen p_1 für Rolle A und Rolle B nach Maxwell[3]):

$$\frac{p_1 \text{ Rolle } A}{p_1 \text{ Rolle } B} = 2{,}891 \text{ gegen } 2{,}904 \text{ nach } 2.$$

5. Vergleichung der gegenseitigen Inductionen p_{16} für Rolle A und Rolle B nach Maxwell[4]):

$$\frac{p_{16} \text{ Rolle } A}{p_{16} \text{ Rolle } B} = 1{,}300 \text{ gegen } 1{,}301 \text{ nach } 1.$$

1) Maxwell, Electr. und Mag., deutsch von Weinstein. 2. p. 528.
2) l. c. 2. p. 497.
3) l. c. 2. p. 499.
4) l. c. 2. p. 495.

Digitized by Google

Bei dieser Methode ist die völlige Stromlosigkeit des Telephonzweiges an die Bedingung

$$\frac{p_{1s}\ \text{Rolle}\ A}{p_{1s}\ \text{Rolle}\ B} = \frac{p_1\ \text{Rolle}\ A}{p_1\ \text{Rolle}\ B}$$

geknüpft, die im Allgemeinen nicht erfüllt ist; man kann sie durch eine compensirende Selbstinduction in dem einen Zweige erreichen, erhält aber auch ein sehr brauchbares Minimum, wenn man die Widerstände der beiden secundären Zweige ziemlich gross wählt, sodass $\omega^2 p_1^2$ klein gegen das Quadrat des Widerstandes in dem Zweige ist. Bei den übrigen Methoden erhält man ein vollständig scharfes Minimum. Die obigen Messungen zeigen, dass man bei geeigneter Wahl der Widerstände eine befriedigende Genauigkeit (von einigen Tausendsteln) erreichen kann. Mit der gleichen Genauigkeit liess sich auch eine 10mal kleinere gegenseitige Induction mit Hülfe desselben Condensators bestimmen; dagegen kann man mit einer gegebenen Capacität nicht beliebig grosse Inductionscoefficienten vergleichen, vermuthlich, weil die dazu erforderlichen grösseren Rheostatenwiderstände nicht mehr ausreichend capacitätsfrei sind. Zwei Rollen mit Widerständen von etwa 40 Ohm und einer gegenseitigen Induction von $5 \cdot 10^{-3}$ Quadrant ergaben ein zwar noch brauchbares, aber schon nicht mehr scharfes Minimum gegen die Capacität von 0,3 M. F., ein Inductionscoefficient von $2 \cdot 10^{-2}$ Quadrant war damit nur noch annähernd zu bestimmen.

Strassburg, Physik. Inst., Juli 1894.

7. *Ueber elliptisch polarisirte Strahlen electrischer Kraft und über die electrische Resonanz; von L. Zehnder.*

Mittels *zweier* Drahtgitter, wie solche von Hertz zum Nachweise der Polarisation seiner Strahlen electrischer Kraft angewandt wurden, lassen sich elliptisch bezw. circular polarisirte Strahlen electrischer Kraft in folgender Weise erhalten: Man denke sich bei dem Boltzmann'schen Interferenzversuche [1]) die beiden reflectirenden parallelen Planspiegel durch solche Drahtgitter ersetzt; sind Primärleiter, Gitterdrahtrichtungen und Secundärleiter einander parallel, so lassen die Drahtgitter ziemlich ebenso schöne Interferenzerscheinungen entstehen wie die ebenen Blechspiegel. Dreht man nun aus dieser Lage beide Drahtgitter in ihrer Ebene in entgegengesetztem Sinne um je 45°, so dass die Drahtrichtungen beider Gitter senkrecht aufeinander zu stehen kommen, so theilt sich der Strahl electrischer Kraft an jedem Gitter in zwei zu einander senkrechte Componenten, senkrecht und parallel zur Drahtrichtung, von welchen Componenten die erstere durch das betreffende Gitter hindurchtritt, die zweite reflectirt wird. Die beiden Gitter reflectiren demnach zwei senkrecht zu einander polarisirte Strahlen electrischer Kraft, und zwar kommen den beiden Strahlen bei passender Anordnung auch gleiche Amplituden zu. Verschiebt man nun das eine Gitter sich selbst parallel, ganz so wie bei dem Boltzmann'schen Interferenzversuche den Planspiegel, so gelingt es, den die beiden Drahtgitter verlassenden senkrecht zueinander polarisirten Strahlen jede gewünschte Phasendifferenz zu ertheilen und also elliptisch bezw. circular polarisirte Strahlen electrischer Kraft zu erzeugen.

Weil das schief zur Polarisationsrichtung des einfallenden Strahles gestellte Drahtgitter nur die seiner Drahtrichtung parallele Componente des ankommenden Strahles reflectirt, jede

1) Vgl. Zehnder, Wied. Ann. **49.** p. 550. 1893.

dazu senkrechte Componente hindurchlässt und zwar letzteres bekanntlich ohne wesentliche Schwächung, so lassen sich jene beiden Gitter in parallelen Ebenen *hintereinander* statt nebeneinander anordnen, unter Beibehaltung der zu einander senkrechten Drahtrichtungen. Das erste Gitter reflectirt die nach seiner Drahtrichtung schwingende Componente, lässt die dazu senkrechte Componente fast ungehindert durch. Die letztere schwingt — unter der Annahme eines genügend grossen Abstandes der Drahtgitter vom Primärspiegel — genau nach der Drahtrichtung des zweiten Gitters, wird also an diesem reflectirt und durchsetzt nochmals das erste Gitter ohne wesentliche Schwächung. Der von diesem Doppelgitter reflectirte Strahl kann also elliptisch oder circular polarisirt sein, je nach dem zwischen den beiden Gittern zu Stande kommenden Gangunterschiede. Steckt man beide Gitter verschiebbar auf eine und dieselbe Axe, so kann man durch Verschieben der Gitter gegeneinander den Gangunterschied, durch Drehen derselben um ihre gemeinschaftliche Axe die Amplituden der beiden vom Doppelgitter reflectirten Strahlen variiren, und damit bewirken, dass geradlinig polarisirte Strahlen von bestimmter in solche von beliebig geänderter Polarisationsrichtung oder auch in elliptisch oder in circular polarisirte Strahlen electrischer Kraft umgewandelt werden. Auch die umgekehrte Verwandlung der in anderer Weise elliptisch oder circular polarisirten in geradlinig polarisirte Strahlen electrischer Kraft gelingt mit diesem Doppelgitter, und somit kann das letztere, in Analogie mit Babinet's Compensator für polarisirtes Licht, *Compensator für polarisirte Strahlen electrischer Kraft* genannt werden.

Elliptisch oder circular polarisirte Strahlen electrischer Kraft lassen sich mittels des geradlinigen Secundärleiters mit oder ohne Secundärspiegel nachweisen, sofern diese um eine der Strahlrichtung parallele Axe drehbar eingerichtet werden. Der Secundärleiter spricht in jeder um diese Axe gedrehten Lage an, verschieden stark in verschiedenen Lagen beim elliptisch polarisirten, gleich stark in allen Lagen beim circular polarisirten Strahle. Auch ein in der Wellenebene liegender Drahtkreis als Secundärleiter muss auf solche Strahlen ansprechen, und zwar auf circular polarisirte Strahlen gleich gut, wo sich auch die Funkenstrecke im Kreise befinden möge.

Durch einige Versuche stellte ich übrigens fest, dass diejenige Componente des Strahles, welche das erste Gitter durchsetzt, welche am zweiten Gitter reflectirt wird und nochmals durch das erste Gitter hindurchtreten muss, doch eine merkliche Schwächung erfährt, im Vergleich zu der anderen nur am ersten Gitter reflectirten Componente. Demzufolge erhält man noch nicht circular polarisirte Strahlen, wenn die Drahtrichtungen der beiden hinter einander stehenden und $\lambda/8$ von einander abstehenden Gitter unter 45° zu der Polarisationsrichtung des einfallenden Strahles gestellt werden, gemäss oben erläuterter Anordnung. Durch Drehen des ganzen Doppelgitters um seine Axe kann aber jede der beiden Componenten zu Gunsten der anderen bis zum Verschwinden geschwächt werden, wenn nämlich die eine oder die andere Drahtrichtung senkrecht zu der Polarisationsrichtung des einfallenden Strahles gestellt wird. Demnach gelingt es durch dieses Mittel, die Amplituden der zwei reflectirten senkrecht zu einander polarisirten Componenten genau gleich zu machen, und somit nicht nur elliptisch, sondern auch circular polarisirte Strahlen electrischer Kraft wirklich zu erhalten, soweit die Regelmässigkeit der Primärschwingungen solche überhaupt zulässt.

Vor einiger Zeit gab ich in diesen Annalen für die von Hertz experimentell nachgewiesene electrische Resonanz eine von der Hertz'schen abweichende Erklärung [1]), gegen welche kürzlich von Hrn. Birkeland ein Einwand erhoben [2]) worden ist; derselbe versuchte gleichzeitig die früher von Hrn. Hagenbach und mir publicirten, mit Hülfe des Electrometers und des Galvanometers gefundenen Resultate, eine Polarität der electrischen Vorgänge im Secundärleiter betreffend [3]), im Sinne der Hertz'schen Theorie zu erklären (l. c. p. 490). Schon vor mehr als einem Jahre ist mir die von Hrn. Birkeland gegebene Deutung der erwähnten Basler Versuche von verschiedenen Physikern (auch von Hertz selber) theils mündlich,

1) Zehnder, Wied. Ann. **49.** p. 731. 1893.
2) Birkeland, Wied. Ann. **52.** p. 492. 1894.
3) Hagenbach u. Zehnder, Wied. Ann. **43.** p. 610. 1891.

theils schriftlich entgegengehalten worden. Diese Deutung dürfte also wohl den Anschauungen der Mehrzahl der Physiker entsprechen, und deswegen will ich hier kurz die Gründe angeben, die *mir* eine solche Erklärung, wie ich sie auch selbst aus der Hertz'schen Theorie seiner Zeit gefolgert hatte, unannehmbar erscheinen liessen.

Mit Hrn. Birkeland stimme ich darin überein, dass es sich bei *seinen* Versuchen mit in den Secundärleiter eingeschaltetem Condensator und Telephon wie auch bei unseren Basler-Versuchen um beobachtete „Restentladungen" handelt; schon in unserer der ersten diesbezüglichen Abhandlung des Hrn. Birkeland[1]) vorangegangenen Basler Arbeit ist diese Anschauung, wie mir scheint, deutlich genug hervorgehoben. Es handelt sich also in erster Linie darum, das *Vorzeichen* der betreffenden Restladungen zu bestimmen.

Ich betrachte im Sinne der Hertz'schen Theorie zwei Grenzfälle:

1. Es sei in dem von uns benutzten Secundärleiter die *Dämpfung äusserst gering*. Wir erhalten in diesem Falle Schwingungscurven, wie solche von Hrn. Bjerknes[2]) graphisch dargestellt wurden. Bei denselben ist die Amplitudenverminderung im Verlaufe der Schwingungen so ausserordentlich gering, dass es ganz undenkbar erscheint, mit irgend einer Funkenstreckenlänge Restladungen von überwiegend positivem bezw. bei anderer Länge von negativem Vorzeichen abfangen zu können; vielmehr wird der Zufall gleich viel positive wie negative Restladungen zu Stande kommen lassen, und in diesem Falle können Electrometer und Galvanometer, wie wir dieselben eingeschaltet hatten, zwar Schwankungen zeigen, jedoch stets nur solche um die Nulllage als Mittellage. (Wird dagegen das Galvanometer unserer Versuchsanordnung durch ein Telephon ersetzt, wodurch man der Birkeland'schen Anordnung nahe kommt, so müssen wir, auch bei abwechselnd gerichteten Restentladungen, in genügender Entfernung von den laut knallenden Primärfunken Geräusche im Telephon wahrnehmen.)

1) Birkeland, Wied. Ann. **47.** p. 583. 1892.
2) Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 74. 1891.

Man ist also genöthigt, um die wirklich von uns gefundenen polaren Erscheinungen zu erklären, versuchsweise

2. eine *starke Dämpfung* in unserem Secundärleiter anzunehmen, was auch Hr. Birkeland laut seinen zwei der Hertz'schen Theorie für unseren Fall hinzugefügten Annahmen[1]) gethan hat. Wäre nun jeder einzelne, electrische Schwingungen im Secundärleiter erzeugende, stark gedämpfte Primärfunke mit seinen Schwingungen stets vollkommen genau in gleicher Weise wirksam, dann gelänge es allerdings, durch successive Verkleinerung der Secundärfunkenstrecke, zuerst die der grössten Amplitude der Schwingungen im Secundärleiter entsprechende Restladung von stets gleich bleibendem Vorzeichen, hierauf, bei weiterem Zusammenschrauben der Funkenstrecke, die der nächst kleineren Amplitude zukommende Restladung von umgekehrtem Vorzeichen abzufangen; allein ich frage nun, warum man nicht auch die den darauf folgenden kleineren 3. 4. 5. . . . Amplituden entsprechenden Restentladungen erhalten kann, da doch die Secundärfunkenstrecke bei unseren Versuchen stets allmählich bis auf Null vermindert wurde? Denn laut den von Hrn. Birkeland selber aufgestellten und benutzten Tabellen[2]) der zu gewissen geringen Schlagweiten gehörigen Entladungspotentiale müssten wir trotz starker Dämpfung in unserem Secundärleiter doch bei successiver Verkleinerung der Funkenstrecke zum mindesten eine grössere Anzahl verschiedener Restladungen ungleichen Vorzeichens erhalten haben, insbesondere bei unseren nicht publicirten Beobachtungsreihen *ohne* die parabolischen Spiegel, welche zum Theil grössere Secundärfunkenlängen aufwiesen. Unsere von Hrn. Birkeland ins Auge gefassten Tabellen[3]) geben zuerst positive, dann negative Vorzeichen, also nur *eine* Vorzeichenänderung. Man könnte nun vermuthen, bei grösserer *Annäherung* von Primär- und Secundärleiter ergeben sich wegen der stärkeren Wirkung im Secundärleiter auch öftere Vorzeichenänderungen. Allein gerade das Umgekehrte wurde beobachtet: Stellte man Primär- und Secundärleiter ohne ihre parabolischen Spiegel einander

1) Birkeland, Wied. Ann. **52.** p. 490. 1894.
2) Birkeland, Wied. Ann. **47.** p. 597 u. 599. 1892.
3) Hagenbach u. Zehnder, Wied. Ann. **43.** p. 624 u. 626. 1891.

gegenüber und führte verschiedene Beobachtungsreihen in verschiedenen Abständen beider Leiter aus, so erhielt man bei einiger Annäherung beider Leiter in vielen Fällen auch jene *eine* Vorzeichenänderung nicht mehr, vielmehr Beobachtungsreihen mit *nur* negativen Vorzeichen bis zur Funkenstreckenlänge Null.

Nun liegen aber in anderer Beziehung die Verhältnisse total anders! Bekanntlich ist die Wirksamkeit der Hertz'schen Primärfunken eine sehr variable. Ich habe nicht nöthig, die in dieser Hinsicht gemachten Erfahrungen von Hertz selber oder von verschiedenen anderen Forschern hier zu Hülfe zu nehmen; vielmehr citire ich Hrn. Birkelands eigenen Ausspruch, in welchem er sich äussert[1]), „dass die nicht zu vermeidenden Fehlerquellen, nämlich: die Wirkung einer verschiedenen Reinigung der Mikrometerkugeln, statische Wirkungen der Entladungen, Ablesungsfehler bei dem Funkenmikrometer etc. alle eine untergeordnete Bedeutung haben im Vergleiche mit der Fehlerquelle, die in der Unstetigkeit der Funkenwirksamkeit der primären Funkenstrecke liegt". Auch p. 595 (l. c.) beklagt sich Hr. Birkeland „über Unregelmässigkeiten in der Function des primären Leiters". Eine grössere oder geringere Unregelmässigkeit besteht auch nach *meinen* Erfahrungen fortwährend, und berücksichtigt man diese, sowie den Umstand, dass der Hertz'schen Theorie der electrischen Resonanz zufolge die Amplituden der Schwingungen im Secundärleiter zuerst zunehmen, ein Maximum erreichen, dann wieder abnehmen müssen, so ist nicht einzusehen, warum die grösste dabei erreichte Amplitude vorzugsweise dem positiven bez. dem negativen Vorzeichen entsprechen soll. Bei dem beständigen Wechsel der Wirksamkeit des Primärfunkens werden vielmehr positive und negative Maximalamplituden der secundären Schwingungen immerwährend mit einander abwechseln, von Primärfunke zu Primärfunke, und stellt man auch die Secundärfunkenstrecke auf eine der grössten Funkenlängen ein, so erhält man doch in gleichmässiger Abwechselung immer wieder positive und negative Restladungen, kein einseitiges Ueberwiegen derselben nach *einem* der beiden Vor-

1) Birkeland, Wied. Ann. **47**. p. 592. 1892.

Digitized by Google

zeichen hin. Dasselbe gilt aber von jeder anderen einer kleineren Funkenlänge entsprechenden Amplitude. — Dies sind die Gründe, wegen derer *ich* wenigstens die von uns an den Secundärfunken beobachteten *polaren* Erscheinungen nach der Hertz'schen Theorie der electrischen Resonanz mir nicht zu erklären vermag.

Hr. Birkeland stellt sodann, anschliessend an die von mir gegebene Erklärung der electrischen Resonanz, folgende Frage[1]): „Wenn schon die erste electromotorische Kraft, die den Secundärleiter trifft, hinreichend ist, um einen Funken in demselben einzuleiten, warum ist denn die abgelesene Schlagweite grösser, wenn die von Hrn. Zehnder vorausgesetzten Bedingungen", (nämlich der Resonanz entsprechend abgemessene Länge der Secundärleiterhälften) „welche erst später eingreifen, erfüllt sind, als wenn sie es nicht sind?" — Auf diese Frage möchte ich in erster Linie erwidern, dass die wesentliche Voraussetzung des Hrn. Birkeland, der Resonanz entspreche die grösstmögliche *Schlagweite*, bis dahin wohl des experimentellen Beweises noch ermangelt. Ich glaube auch nicht, dass dieser Beweis einwandfrei zu erbringen sei; denn nach meinen Anschauungen hat unser linearer in Resonanz mit dem Primärleiter stehender Secundärleiter vor grösseren Secundärleitern[2]) bezüglich der Maximalschlagweite seiner Funkenstrecke nichts voraus. Dass in der That bei der Bestimmung dieser Maximalschlagweite von Secundärfunken grosse Schwierigkeiten zu Tage treten, geht schon aus Hertz's ersten Messungen über Resonanzerscheinungen hervor. Hertz schreibt an der betreffenden Stelle[3]): „Eine grosse Unsicherheit wohnt diesen wie allen Messungen über Funkenlängen bei, diese Unsicherheit vermag das Hauptresultat nicht zu verdecken." Auch Hr. Bjerknes hat in einer seiner interessanten Untersuchungen[4]) bei der Aufsuchung der Maximalfunkenlänge von Secundärfunken schliess-

1) Birkeland, Wied. Ann. **52.** p. 492. 1894.

2) In *kleineren* Secundärleitern, als wie sie der Resonanz entsprechen, erklärt sich die schwächere Wirkung aus den kleineren in Bewegung gesetzten Electricitätsmengen.

3) Hertz, Wied. Ann. **31.** p. 421. 1887; Unters. üb. d. Ausbr. d. elec. Kraft. p. 49. Leipzig, 1892.

4) Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 88. 1891.

lich die „dann und wann erscheinenden langen Funken, welche den Mittelwerth sehr übersteigen", gar nicht berücksichtigt. Dagegen sind bei der Resonanz, wie ich (l. c. p. 731) gezeigt habe, die Bedingungen dafür vorhanden, dass die Electricität, wenn ihre Bewegung durch die Funkenstrecke einmal *eingeleitet ist*, bei *jeder* Schwingung hin- und hergetrieben wird, während bei grösserem Secundärleiter die *erste* electromotorische Kraft ($+e$) die isolirt aufgestellten Secundärleiterhälften nur lädt, (durch einen einmal springenden, vielleicht so lichtschwachen Funken, dass er der Beobachtung oftmals entgeht), die *zweite* electromotorische Kraft ($-e$) sie aber im allgemeinen nicht mehr zu entladen vermag, sodass weitere Funkenbildung bis zu erfolgter Entladung oder bis zum Auftreten eines noch stärker wirksamen Primärfunkens unterbleiben muss. Nur in *diesem* Sinne, d. h. *nur für die weniger langen, aber bei jeder Schwingung hin- und herspringenden Funken besitzt der in Resonanz mit dem primären stehende secundäre Leiter eine grössere Schlagweite* [3]) als Leiter von anderen Dimensionen. *Eingeleitet* wird dieses Funkenspiel der Resonanz durch eine einmalige grössere Wirksamkeit der Primärfunken, durch einen jener „dann und wann erscheinenden langen Funken", von Primärfunke zu Primärfunke *unterhalten* durch die während der betreffenden kurzen Zeiträume in den isolirten Secundärleiterhälften verbleibenden Restladungen.

Freiburg i. B., 30. Juli 1894.

---

1) Vgl. den Wortlaut des zweiten Satzes der oben citirten Hertz'schen Stelle.

8. *Interferenzerscheinungen electrischer Drahtwellen, analog den Newton'schen Ringen; von Edwin H. Barton aus Nottingham.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 1—10.)

Aus seinen Beobachtungen über die Reflexion electrischer Drahtwellen hat Hr. von Geitler[1]) das folgende Resultat hergeleitet. Wenn an einer, übrigens aus zwei parallelen Drähten von bestimmtem Querschnitt bestehenden Leitung ein electrischer Wellenzug fortgeleitet wird, so wird ein Theil desselben an solchen Stellen der Leitung reflectirt, wo

a) entweder der Abstand der Drähte verringert,

b) oder derselben vergrössert ist,

c) oder wo ein Uebergang von dickerem zu dünnerem Leitungsdraht oder umgekehrt stattfindet,

d) oder wo jeder der Leitungsdrähte mit je einer Belegung eines Condensotor verbunden wird.

Es ist leicht zu sehen, dass die Theorie diese Ergebnisse in qualitativer Hinsicht rechtfertigt. Um zu untersuchen, ob sich die Uebereinstimmung auch auf die quantitaven Verhältnisse erstrecke, beschloss ich zu bestimmen, ein wie grosser Theil der einfallenden Welle an bestimmten Störungen der Leitung zurückgeworfen, ein wie grosser Theil hindurchgelassen werde. Ich ging dabei zunächst von der Vorstellung aus, dass die Reflexion an dem Anfang der Störung stattfinde, dass es also gleichgültig sei, ob die beiden wellenleitenden Drähte auf eine grosse oder eine kleine Strecke einander genähert, oder von einander entfernt oder sonst verändert waren. Aber schon die ersten Versuche zeigten mir, dass die Sache so einfach nicht war. Die nähere Ueberlegung zeigte dann aber auch sogleich, dass die Welle am Ende der Störung, oder sagen wir am Ende des anormalen Theils der Leitung eine zweite Reflexion erleidet, und dass die beiden so reflectirten Wellen mit einander interferiren. Es schien mir, dass hier-

[1]) von Geitler, Inaug.-Diss. Bonn 1893, p. 21; vgl. Wied. Ann. 49. p. 195.

Digitized by Google

durch Erscheinungen auftreten mussten, welche genau denjenigen analog sind, die das Licht uns zeigt, wenn es durch dünne Blättchen hindurchgeht, also wenn es die Newton'schen Ringe bildet. Es musste also die Länge der anormalen Strecke der Leitung von Einfluss sein, und wenn ich diese Länge allmählich wachsen liess, so musste die reflectirte und die durchgelassene Welle periodisch ab- und zunehmen. Diese Erscheinungen schienen mir wegen ihrer Beziehung zur Optik von hervorragendem Interesse und indem sich deshalb meine Aufmerksamkeit zunächst auf sie richtete, fand ich, dass die Ueberlegung durch die Versuche bestätigt wurde, und nachdem die mathematische Theorie vollständiger entwickelt war, zeigte sich, dass auch in Einzelheiten Theorie und Versuch in befriedigender Uebereinstimmung gebracht werden konnten. Die Erscheinungen sind hier etwas verwickelter als beim Licht wegen der primären Dämpfung und wegen des mehrfachen Durchgangs der Wellen durch die Leitung. Der letztere Umstand macht es schwer, eine vollständig genaue Ueberstimmung zu erhalten.

Allgemeine Versuchsanordnung.

Bevor wir zur Entwickelung der Theorie übergehen, sei mit einigen Worten die Versuchsanordnung erklärt, auf die sich unsere Theorie bezieht.

In Fig. 1 sei P, G, P' die primäre Leitung[1]), bestehend aus 2 kreisförmigen Zinkblechscheiben P und P' von 40 cm Durchmesser, die durch einen 2 cm dicken Kupferdraht von 204 cm Länge mit einander verbunden sind. In der Mitte ist eine, gewöhnlich 2 mm lange Funkenstrecke eingeschaltet; zwei Messingkugeln bilden die Pole, denen die Entladung eines durch 2 Accumalatoren bedienten Inductoriums I zugeführt wird. Das Inductorium kann regelmässige Funken von ca. 2 cm Länge geben; es erfolgen ca. 25 Funken in der Secunde. Die secundäre Leitung S, A, D, S', A', D' wird von ca. 1 mm dicken Kupferdrähten gebildet und läuft in zwei P und P' gleichen Scheiben aus, welche beide von P und P' einen Abstand von 30 cm haben. Die Leitung AD resp. $A'D'$ war gewöhnlich ca. 160 m lang und führten von derselben in einem

[1]) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44**. p. 519–20. 1891.

Abstand $E D = E' D'$ vom Ende zwei kurze Abzweigungen zu einem Electrometer[1]), welcher Abstand gleich einer viertel Wellenlänge gemacht wurde, da auf diese Weise die grössten Ausschläge erzielt wurden. Die Nadel ist ungeladen, weshalb sie sich in derselben Richtung dreht, ob E oder E' positiv ist. Sie hängt an einem sehr dünnen Quarzfaden und giebt mit 10 Daniel'schen Elementen einen Ausschlag von ca. 35 Scalentheilen. Der Abstand der Leitung $A A'$ und $D D'$ betrug 8 cm, der zuweilen jedoch nur in dem anormalen Theil verändert wurde. Der anormale Theil, mit $B C$ $B' C'$ bezeichnet, wurde zum Hervorrufen der Interferenzerscheinungen benutzt und entspricht der dünnen Schicht beim Hervorrufen Newton'scher Ringe. $D D'$ ist die am Ende angebrachte Brücke. M und M' sind die mittleren Punkte von $B C$ resp. $B' C'$.

Uebersicht über die Theorie.

Ein Wellenzug schreite von $A A'$ (Fig. 1) der secundären Leitung entlang fort. Dann haben wir die folgenden Vorgänge zu betrachten:

1. Die theilweise Reflexion an B,
2. die theilweise Reflexion an C,
3. die mehrfache Reflexion des Wellenzuges zwischen B und C und die Interferenz dieser Wellenzüge,
4. das mehrfache Hin- und Herlaufen der Wellenzüge an der ganzen secundären Leitung,
5. die störenden Interferenzschwingungen, welche infolge dieses Hin- und Herlaufens an der ganzen secundären Leitung hervorgerufen werden.

Die unter 1. bis 3. angeführten Gegenstände bilden die Hauptpunkte meiner Arbeit: die Betrachtung von 4. und 5. wurde durch die eintretenden Störungen veranlasst und mit minderer Strenge durchgeführt. Die einzelnen Theile der Theorie werden in der angegebenen Reihenfolge abgehandelt werden.

1) Dieses Electrometer wurde mir durch die Freundlichkeit von Hrn. von Geitler überlassen. Es ist dasselbe, welches in Wied. Ann. **49.** p. 188 vollkommen beschrieben wird. Ich ergreife diese Gelegenheit, Hrn. von Geitler für die mündliche Erklärung seiner Versuche vor ihrer Drucklegung meinen besten Dank auszusprechen.

1. und 2. Theorie der einmaligen Reflexion.

Wir nehmen an, dass vor und hinter dem Ort der Reflexion die Capacität und die Selbstinduction der Leitung constant sind, und dass beide Grössen nur an jener einen Stelle einen plötzlichen Sprung erleiden.

Das Medium, das alle Theile der Leitung umgiebt, soll keine electrische Leitungsfähigkeit und die Drähte sollen keine magnetische Permeabilität besitzen.

Wir betrachten einen einzelnen Draht $ABCD$ (Fig. 2). Es sei, in electromagnetischen Einheiten gemessen,

C die electrostatische Capacität,

L der Selbstinductionscoefficient, beide genommen in Bezug auf die Längeneinheit der Leitung;

φ das electrostatische Potential,

i die Stromstärke,

v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen,

λ die Wellenlänge,

t die Zeit.

Die Richtung des Drahtes werde als x-Axe genommen. Die für die Theile AB und CD geltenden Werthe erhalten den Index 1. Die für den Theil BC den Index 2.

Pflanzt sich ein Wellenzug an einer Leitung fort, so haben wir [wenn wir den Widerstand der Drähte und den Verlust der Electricität zwischen den Drähten vernachlässigen können] die folgenden Gleichungen:

$$(1) \qquad -\frac{\partial \varphi}{\partial x} = L\frac{\partial i}{\partial t}, \qquad -\frac{\partial i}{\partial x} = C\frac{\partial \varphi}{\partial t},$$

aus welchen wir erhalten

$$(2) \qquad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = LC\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}.$$

Die Lösung dieser Gleichung lässt sich schreiben:

$$(3) \qquad \begin{cases} \varphi = f_1(\beta t - \beta_0 x) + f_2(\beta t + \beta_0 x) \\ i = vC[f_1(\beta t - \beta_0 x) - f_2(\beta t + s_0 x)] \\ v = [LC]^{-\frac{1}{2}} = \beta/\beta_0, \end{cases}$$

wo f_1 und f_2 willkürliche Functionen sind.

Wenn wir den Widerstand der Drähte nicht vernachlässigen dürfen, so finden wir einen Dämpfung, welche die

Digitized by Google

Wellen beim Fortschreiten in der Leitung erleiden.[1]) Mit dieser Dämpfung aber haben wir jetzt nichts zu thun.

Für unseren Fall genügt es, wenn wir für f_1 und f_2 Sinusfunctionen einführen, wobei die Amplituden verschiedene Coefficienten erhalten und die Functionen von einem dritten Glied abhängig sind, infolge eines möglichen Phasenverlustes. Dann erhalten wir für die in AB fortschreitenden und reflectirt werdenden Wellenzüge

$$\varphi_1 = a \sin(\beta t - \beta_1 x) + a b \sin(\beta t + \beta_1 x + \delta_1) \tag{4}$$

und für den nach BC durchgelassenen Wellenzug

$$\varphi_2 = a c \sin(\beta t - \beta_2 x + \delta_2), \tag{5}$$

wo

$$\frac{\beta}{\beta_1} = v_1 \text{ und } \frac{\beta}{\beta_2} = v_2 .$$

Und aus den Gleichungen (3), (4) und (5) haben wir

$$i_1 = C_1 v_1 a \sin(\beta t - \beta_1 x) - C_1 v_1 a b \sin(\beta t + \beta_1 x + \delta_1)$$
$$i_2 = C_2 v_2 a c \sin(\beta t - \beta_2 x + \delta_2).$$

Den Punkt B nehmen wir als Coordinatenanfangspunkt, sodass wir durch Einführung der Grenzbedingungen $\varphi_1 = \varphi_2$ und $i_1 = i_2$ für $x = 0$, erhalten

$$\sin \beta t + b \sin(\beta t + \delta_1) = c \sin(\beta t + \delta_2)$$
$$C_1 v_1 \{\sin \beta t - b \sin(\beta t + \delta_1)\} = C_2 v_2 c \sin(\beta t + \delta_2).$$

Da diese Gleichungen für alle Werthe von t gelten, müssen wir die Coefficienten von $\sin \beta t$ und $\cos \beta t$ auf beiden Seiten einander gleich setzen, sodass wir vier Gleichungen für δ_1, δ_2, b und c erhalten. Diese Gleichungen sind befriedigt durch

$$\begin{cases} \delta_1 = 0, \quad \delta_2 = 0 \\ b = \dfrac{C_1 v_1 - C_2 v_2}{C_1 v_1 - C_2 v_2} = \dfrac{\sqrt{C_1 / L_1} - \sqrt{C_2 / L_2}}{\sqrt{C_1 / L_1} + \sqrt{C_2 / L_2}} \\ c = \dfrac{2 C_1 v_1}{C_1 v_1 + C_2 v_2} = \dfrac{2 \sqrt{C_1 / L_1}}{\sqrt{C_1 / L_1} + \sqrt{C_2 / L_2}} \end{cases} \tag{6}$$

1) Vgl. Oliver Heaviside, Elect. Pap., Macmillan & Co. Vol. 2. p. 123—5 ff.

Im Besonderen erhalten wir:

1. Für $C_2 L_2 = C_1 L_1$ ist

$$(7)\quad \begin{cases} v_2 = v_1, \quad \lambda_2 = \lambda_1, \\ b = \dfrac{C_1 - C_2}{C_1 + C_2} = -\dfrac{(C_2/C_1) - 1}{(C_2/C_1) + 1} \text{ und} \\ c = \dfrac{2 C_1}{C_1 + C_2} = \dfrac{2}{(C_2/C_1) + 1} \end{cases}$$

2. Für $L_2 = L_1$ ist

$$\sqrt{\frac{C_2}{L_2}} = \sqrt{\frac{C_2}{L_1}},$$

$$(8)\quad \begin{cases} b\,^{1}) = \dfrac{\sqrt{C_1} - \sqrt{C_2}}{\sqrt{C_1} + \sqrt{C_2}} = -\dfrac{\dfrac{v_1}{v_2} - 1}{\dfrac{v_1}{v_2} + 1} \text{ und} \\ c\,^{1}) = \dfrac{2\sqrt{C_1}}{\sqrt{C_1} + \sqrt{C_2}} = \dfrac{2}{\dfrac{v_1}{v_2} + 1} \end{cases}$$

Es sollen nun die für den Austritt aus dem anormalen Theil in Betracht kommenden Grössen, e und f, Fig. 2, ausgedrückt werden durch die für den Eintritt schon gefundenen entsprechenden Grössen b und c.

In Fig. 2 sind die Wellenzüge gezeichnet, wie wenn sie schräg auffallende Lichtstrahlen wären, wodurch die Figur klarer wird.

Die Werthe von b und c sind aus Gleichung (6) erhalten, für die Werthe an der Stelle C erhalten wir ähnlich:

$$(9)\quad \begin{cases} e = \dfrac{C_2 v_2 - C_1 v_1}{C_2 v_2 + C_1 v_1} = -b \quad \text{und} \\ f = \dfrac{2 C_2 v_2}{C_2 v_2 + C_1 v_1} \quad \text{also} \\ cf = \dfrac{4 C_1 v_1 C_2 v_2}{\{C_1 v_1 + C_2 v_2\}^2} = 1 - b^2, \end{cases}$$

1) Diese Werthe entsprechen den Resultaten der Fresnel'schen Theorie der Reflexion des Lichtes. Vgl. Verdet, „Wellen-Theorie des Lichtes". Deutsch von Exner, **2.** p. 343, 354. 1887.

Digitized by Google

3. Theorie der mehrfachen Reflexion der Wellenzüge zwischen B und C (Fig. 1) und ihrer Interferenz.

Die Gleichung des in AB einfallenden Wellenzuges[1]) ist

$$(10)\qquad \begin{cases} y = a e^{-\alpha t + \alpha_1 x} \sin(\beta t - \beta_1 x), & \text{wo} \\ \dfrac{\alpha}{\alpha_1} = \dfrac{\beta}{\beta_1} = v_1 & \text{ist} \end{cases}$$

Zum Zweck der Bestimmung der in CD fortschreitenden Wellenzüge ist eine Summation über sämmtliche durch Punkt C gehende Wellenzüge auszuführen. Die einzelnen Wellenzüge können eine mehrfache Reflexion im anormalen Theil BC der Leitung erfahren haben und schreiten infolgedessen mit verschiedenen grossen Amplituden fort. Das Resultat der Summation wird uns naturgemäss eine Interferenzerscheinung darbieten, analog den Interferenzerscheinungen des Lichtes. Die einfache Anwendung der optischen Theorie gestattet uns jedoch, wie schon bemerkt wurde, die primäre Dämpfung nicht.

Für unseren Fall sei $t = 0$ in dem Augenblick, wo der Anfang des Wellenzuges den Punkt C erreicht, und $x = 0$ für einen Wellenzug, der durch C geht, ohne im anormalen Theil reflectirt worden zu sein. Dann ergiebt sich für einen Wellenzug, der durch C nach $2n$, im anormalen Theil der Leitung erlittenen Reflexionen durchgelassen wird, für x den Werth $2nl$ [wo $BC = l$] und für y, welches mit y_n bezeichnet werde:

$$y_n = a b^{2n} (1 - b^2) e^{-\alpha t + \alpha_2 2l} \sin(\beta t - \beta_2 2nl)$$

oder

$$(11)\qquad \begin{cases} y_n = a b^{2n} (1 - b^2) K_n & \text{wo} \\ K_n = e^{-\alpha(t - n t_2)} \sin\{\beta(t - n t_2)\} \\ t_2 = \dfrac{2l}{v_2}, \text{ und } \dfrac{\alpha}{\alpha_2} = \dfrac{\beta}{\beta_2} = v_2 \end{cases}$$

Das benutzte Electrometer gibt uns nun einen Ausschlag, der proportional dem Quadrate des Potentials der Leitung ist und durch $\int y^2 dt$ ausgedrückt wird.

Ist

E die Electrometerconstante,

I_0 dessen Ausschlag ohne Einschaltung des anormalen Theils,

I_t der Ausschlag für die durchgelassenen Wellenzüge,

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 515, 525. 1891.

Digitized by Google

I_r der Ausschlag für die nach BA erhaltenen Wellenzüge, so erhalten wir:

$$(12) \qquad E I_0 = a^2 \int_0^{\infty} K_0^2 \, dt$$

$$(13) \quad E I_t = \int_0^{2t_2} y_0^2 dt + \int_{t_1}^{2t_2} (y_0 + y_1)^2 \, dt + \ldots + \int_{nt_2}^{(n+1)t_2} (y_0 + y_1 + \ldots y_n)^2 dt + \ldots$$

und einen ähnlichen Ausdruck für $E I_r$. Aus Gleichung (13) ergiebt sich unter Anwendung der Definition für K in (11)

$$\frac{E I_t}{a^2 (1-b^2)^2} = \int_0^{t_2} K_0^2 \, dt + \int_{t_2}^{2t_2} (K_0 + b^2 K_1)^2 \, dt + \ldots$$

$$\int_{nt_2}^{(n+1)t_2} (K^0 + b^2 K_1 + \ldots b^{2n} K_n)^2 \, dt + \ldots$$

Durch Zusammenfassung einzelner Glieder vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\frac{E I_t}{a^2 (1-b^2)^2} = \int_0^{\infty} K_0^2 \, dt + b^4 \int_{t_2}^{\infty} K_1^2 \, dt + b^8 \int_{2t_2}^{\infty} K_2^2 \, dt + \ldots$$

$$+ b^{4n} \int_{nt_2}^{\infty} K_n^2 \, dt + \ldots + 2 b^2 \int_{t_2}^{\infty} K_0 K_1 \, dt$$

$$+ 2 b^4 \int_{2t_2}^{\infty} (K_0 + b^2 K_1) K_2 \, dt + \ldots$$

$$+ 2 b^{2n} \int_{nt_2}^{\infty} (K_0 + b^2 K_1 + \ldots + b^{2(n-1)} K_{n-1}) K_n dt + \ldots + \ldots$$

Durch Einführung der Exponentialwerthe der Sinusfunctionen in dem allgemen Glied dieser Reihe

$$\int_{qt_2}^{\infty} K_p K_q \qquad [\text{wo } q \geqq p]$$

Digitized by Google

erhalten wir

$$\int_{q t_2}^{\infty} K_p K_q \, d t = \frac{\beta e^{-(q-p)\alpha t_2}}{4 \alpha (\alpha^2 + \beta^2)} \{\alpha \sin (q-p) \beta t_2 + \beta \cos (q-p) \beta t_2\}.$$

Es hängt der Werth dieses Integrals nicht von p und q, sondern nur von dem Unterschiede beider ab, woraus sich ergiebt:

$$\int_{s t_2}^{\infty} K_r \, K_s \, d t = \int_{q t_2}^{\infty} K_p \, K_q \, d t ,$$

wo
$$s - r = q - p.$$

Hieraus folgt

$$\frac{4 \alpha (\alpha^2 + \beta^2)}{\beta} \cdot \frac{1 + b^2}{a^2 (1 - b^2)} \cdot E I_t$$
$$= \beta + 2 b^2 e^{-\alpha t_2} (\alpha \sin \beta t_2 + \beta \cos \beta t_2)$$
$$+ 2 b^4 e^{-2 \alpha t_2} (\alpha \sin 2 \beta t_2 + \beta \cos 2 \beta t_2) + \ldots + \ldots$$
$$+ 2 b^{2n} e^{-n \alpha t_2} (\alpha \sin n \beta t_2 + \beta \cos n \beta t_2) + \ldots + \ldots$$

oder durch Summirung zweier Reihen von den Formen

$$r \sin \theta + r^2 \sin 2 \theta + \ldots + r^n \sin n \theta + \ldots$$
$$r \cos \theta + r^2 \cos 2 \theta + \ldots + r^n \cos n \theta + \ldots$$

und Division des Resultates durch den Werth für $E I_0$

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{1 - b^2}{1 + b^2} + U,$$

wo

$$U = \frac{1 - b^2}{1 + b^2} \cdot \frac{2 b^2 e^{-\alpha t_2}}{\beta} \cdot \frac{\alpha \sin \beta t_2 + \beta \cos \beta t_2 - \beta b^2 e^{-2 \alpha t_2}}{1 - 2 b^2 e^{-\alpha t_2} \cos \beta t_2 + b^4 e^{-2 \alpha t_2}}.$$

(14)

In derselben Weise erhalten wir

$$\frac{I_r}{a_0} = \frac{2 b^2}{1 + b^2} - U.$$

In den Gleichungen (14) sind folgende Resultate enthalten, welche zugleich einen Prüfstein für ihre Richtigkeit geben.

I. $$\frac{I_t}{I_0} + \frac{I_r}{I_0} = 1 \quad \text{oder} \quad I_t + I_r = I_0$$

für alle Werthe von b und t_2.

Digitized by Google

II. Für $t_2 = 0$, d. h. bei Wegnahme des anormalen Theiles der Leitung, ist

$$\frac{I_t}{I_0} = 1 \text{ oder } I_t = I_0$$

und

$$I_r = 0.$$

III. Differentiren wir U nach t_2 und setzen

$$\frac{\partial U}{\partial t_2} = 0,$$

um Maxima und Minima von I_t/I_0 und I_r/I_0 zu berechnen, so ergiebt sich

$$\sin \beta t_2 = 0, \quad \text{d. h. } l = \frac{n \lambda_2}{4},$$

wo n eine ganze Zahl ist.

Die Maxima und Minima erfolgen demnach in derselben Weise wie bei Licht in dünnen Blättchen.

IV. Die Werthe von I_t/I_0 (oder I_r/I_0) und l bilden eine gedämpfte Wellencurve, jedoch ist weder die Form der Wellen noch deren Dämpfung einfach.

V. Für $t_2 = \infty$ verschwindet U und es ist

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{1 - b^2}{1 + b^2}, \qquad \frac{I_r}{I_0} = \frac{2 b^2}{1 + b^2}. \tag{15}$$

VI. Wenn [1]) $\alpha = 0$ wäre (d. h. wenn wir keine primäre Dämpfung hätten), ergiebt sich

$$\begin{cases} \dfrac{I_t}{I_0} = \dfrac{(1 - b^2)^2}{1 - 2 b^2 \cos \beta t_2 + b^4} \\ \dfrac{I_r}{I_0} = \dfrac{4 b^2 \sin^2 \dfrac{\beta t_2}{2}}{1 - 2 b^2 \cos \beta t_2 + b^4}. \end{cases} \tag{16}$$

Dies sind die gewöhnlichen Ausdrücke für die Interferenz der Lichtstrahlen in dünnen Blättchen.[2]) In diesem Falle sind alle Maxima von

$$\frac{I_t}{I_0} = 1 \text{ und alle Minima} = \left(\frac{1 - b^2}{1 + b^2}\right)^2. \tag{17}$$

1) Auf dieses letzte Resultat wurde ich durch Mr. G. Udny Yule aufmerksam gemacht, dem ich hierfür wie für die Prüfung meiner Berechnungen meinen Dank ausspreche.

2) Vgl. Wüllner, „Lehrbuch der Experimentalphysik“ IV. Aufl. 2. p. 416 u. 422.

Digitized by Google

4. Theorie der Störung der Electrometerausschläge infolge des Hin- und Herlaufens der Wellenzüge und der secundären Leitung.

Da wir hier die Dämpfung beim Fortschreiten im secundären Leiter oder die *secundäre* Dämpfung in Betracht zu ziehen haben, so müssen wir von der Gleichung des in SAB (Fig. 1) oder CD fortschreitenden Wellenzuges ausgehen, die hier

$$y = a\, e^{-\alpha t + (\alpha_1 - \sigma)x} \sin(\beta t - \beta_1 x), \tag{18}$$

wo

$$\frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{\beta}{\beta_1} = v_1$$

lautet. Die Amplituden des Wellenzuges nehmen dann nach dem Verhältniss $e^{-\sigma x}$ nnd die Energie desselben nach dem Verhältniss $e^{-2\sigma x}$ ab. Diese Werthe (die Wirkung der secundären Dämpfung allein betrachtet) für einen einmalig durch den anormalen Theil hin und zurück reflectirten Wellenzug sind dann

$$e^{-2\sigma \cdot 2l_1} = S_1 \quad \text{und} \quad e^{-2\sigma \cdot 2l_2} = S_2,$$

wenn wir SAM (Fig. 1) mit l_1 und MD mit l_2 bezeichnen und annehmen, dass BC im Vergleich mit l_1 oder l_2 so kurz sei, dass wir es in Bezug auf die secundäre Dämpfung vernachlässigen können.

Die einzelnen Erscheinungen, welche nur an den anormalen Theil auftreten können, sind:

1. Eine theilweise Reflexion an AB (Fig. 1) Wellenzüge gehen zwischen S und BC hin und her;

2. ein theilweises Durchlassen von Wellenzügen durch BC in der Richtung SD;

3. eine theilweise Reflexion der Wellenzüge an CB und ein Hin- und Herlaufen von Wellenzügen zwischen D und CB;

4. ein theilweises Durchlassen von Wellenzügen durch CB in der Richtung DS.

Bezeichnen wir als Einheit der Energie des Wellenzuges die im Punkt S_1 und mit τ resp. ϱ die Werthe I_t/I_0 und I_r/I_0 (Gleichung (14)), so ist die Summe der in den einzelnen Erscheinungen auftretenden Wellenzüge

$$\sqrt{S_1}\,[1 + S_1\varrho + S_1^2\varrho^2 + \dots] = \frac{\sqrt{S_1}}{1 - S_1\varrho}$$

für (1) und (2)

$$\frac{\sqrt{S_1}}{1 - S_1 \varrho} \cdot \tau \sqrt{S_2} = \frac{\tau \sqrt{S_1 S_2}}{1 - S_1 \varrho}$$

für (1), (2) und (3). Die hier auftretende Energie der durch BC einmal durchgelassenen Wellenzüge ertheilt dem Electrometer einen Auschlag von

$$\frac{\tau \sqrt{S_1 S_2}}{1 - S_1 \varrho} 2E\{1 + S_2 \varrho + S_2^2 \varrho^2 + \ldots\} = \frac{2 E \tau \sqrt{S_1 S_2}}{(1 - S_1 \varrho)(1 - S_2 \varrho)}$$

oder sagen wir $= 2EF$, wo E die Electrometerconstante ist und

$$F = \frac{\tau \sqrt{S_1 S_2}}{(1 - S_1 \varrho)(1 - S_2 \varrho)}$$

ist, für (1), (2), (3) und (4): $F\tau \sqrt{S_1 S_2}$ im Anfangspunkte S.

Die mit dieser Energie von S zurückgehenden Wellenzüge werden an dem Electrometer den Ausschlag $F\tau \sqrt{S_1 S_2} \cdot 2EF$ hervorrufen, ebenso wie die Wellenzüge mit der Energie 1 den Ausschlag $2EF$ bewirken. Dadurch erhalten wir am Electrometer einen Ausschlag, welcher durch die Reihe

$$2EF\{1 + F\tau \sqrt{S_1 S_2} + F^2 \tau^2 S_1 S_2 + \ldots\}$$

$$= \frac{2EF}{1 - F\tau \sqrt{S_1 S_2}} = \frac{2 E \tau \sqrt{S_1 S_2}}{(1 - S_1 \varrho)(1 - S_2 \varrho) - \tau^2 S_1 S_2}$$

$$= \frac{2 E \tau \sqrt{S_1 S_2}}{(1 - S_1)(1 - S_2) + \tau(S_1 + S_2 - 2 S_1 S_2)}$$

ausgedrückt wird.

Fiele der anormale Theil der Leitung fort, so würde der Ausschlag des Electrometers

$$\sqrt{S_1 S_2} \cdot 2E \cdot \{1 + S_1 S_2 + S_1^2 S_2^2 + \ldots\} = \frac{2 E \sqrt{S_1 S_2}}{1 - S_1 S_2}.$$

Daher ist das Verhältniss der Ausschläge bei Ausschaltung des normalen Theils

(19) $$\frac{\tau(1 - S_1 S_2)}{(1 - S_1)(1 - S_2) + \tau(S_1 + S_2 - 2 S_1 S_2)}$$ oder sagen wir $= \tau_1$

statt τ, welchen Werth man erhalten würde, sobald kein Hin- und Herlaufen eintritt.

Diese Störung hat keinen Einfluss, wenn $\tau = 1$ oder $\tau = 0$ oder $S_1 = S_2 = 0$ ist.

Für andere Werthe von τ und S_1 und S_2 wird das Verhältniss grösser, oder $\tau_1 > \tau$.

Digitized by Google

5. Die störenden Interferenzerscheinungen, welche infolge des Hin- und Herlaufens an der ganzen secundären Leitung hervorgerufen werden.

Um eine Störung durch diese Interferenzerscheinungen in unsern Beobachtungen zu eliminiren, ist es zunächst nöthig, die Abmessungen der Leitung (Fig. 1) so zu treffen, dass $S\,A\,B$ und $C\,E$ länger als die halbe Länge der Wellenzüge werden, denn sonst werden einerseits die Wirkungen der primären Leitung[1]) und andererseits die Ausschläge des Electrometers durch eintretende Interferenzerscheinungen gestört.

Bezeichnen wir die Länge eines Wellenzuges mit X, so muss sowohl $S\,A\,B > X/2$ wie $C\,E > X/2$ sein.

Dann müssen wir auch zu vermeiden suchen, dass ein durch $B\,C$ hindurchgehender Wellenzug mit einem an $C\,B$ reflectirten interferirt.

Betrachten wir nun zwei derartige Wellenzüge, indem wir $S\,A\,M$ mit l_1 und $M\,D$ mit l_2 bezeichnen. Ein Wellenzug, der zunächst an $B\,C$ reflectirt und beim nächsten Eintreffen durchgelassen wird, hat bis zu diesem Zeitpunkt einen Weg $3\,l_1$ und einer, der zunächst durch $B\,C$ hindurchgeht und dann an $C\,B$ reflectirt wird, einen Weg $l_1 + 2\,l_2$ zurückgelegt. Da beide gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben, so ist ihr Abstand

$$= 3\,l_1 - (l_1 + 2\,l_2) = 2\,(l_1 - l_2)$$

Derselbe muss mehr als die Länge eines Wellenzuges betragen, damit keine Interferenzen auftreten. Es muss also der absolute Werth

$$2\,[l_1 - l_2] > X \text{ sein.}$$

6. Dämpfung der Welle beim Fortschreiten in der Leitung.

Zur Bestimmung der secundären Dämpfung, welche wir für die Rechnung im Theil (4) der Theorie nöthig haben, blieb sowohl die primäre Leitung wie das Electrometer ungeändert, in die secundäre Leitung wurde kein anormaler Theil eingeschaltet und die Leitung über die Brücke hinaus fortgesetzt. Diese Fortsetzung bestand bis zu 2 Punkten, die vom Electro-

---

8) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 519. 1891; J. R. v. Geitler, Inaug. Dissertation. Bonn, 1893. p. 22—23.

meter 100 m, von den beiden Polplatten 260 m entfernt waren, aus den gewöhnlich benutzten 1 mm dicken Kupferdrähten und von hier ab aus zwei ca. 70 m langen, ca. 0,1 mm dicken Eisendrähten. Die Brücke konnte verschiedene Lagen, sowohl auf der Kupfer- wie auf der Eisendrahtleitung erhalten, jedoch behielt das Electrometer seine ursprüngliche Lage bei.

Betrachten wir einen Wellenzug wie in Theil (4) der Theorie Gleichung (18), so ist das Verhältniss der Abnahme der Energie $e^{-2\sigma x}$. Als Einheit der Energie des Wellenzuges werden wieder die ein SS genommen. Bezeichnen wir mit L die Entfernung der Polplatten vom Electrometer und mit x die Entfernung des letzteren von der Brücke, welche sich jetzt noch auf den Kupferdrähten befindet, so ergiebt sich, wenn x so gross ist, dass keine Interferenzerscheinungen auf das Electrometer einwirken[1]) für die Ausschläge desselben der Ausdruck

$$E e^{-2\sigma L}\{1 + e^{-4\sigma x}\}\{1 + e^{-4\sigma(L+x)} + e^{-8\sigma(L+x)} + \ldots\}$$

$$= E e^{-2\sigma L} \cdot \frac{1 + e^{-4\sigma x}}{1 - e^{-4\sigma(L+x)}} \tag{20}$$

oder sagen wir $= K_x$.

Wird x kleiner bis zu einem Zusammenfallen von Brücke und Electrometer, so werden Interferenzerscheinungen infolge von Reflexion an der Brücke auftreten. Nehmen wir K_x als den mittleren Werth, wie er den Figuren 2 und 3 von V. Bjerknes entspricht, so erhalten wir für $x = 0$

$$E e^{-2\sigma L} \cdot \frac{2}{1 - e^{-4\sigma L}} = K_0.$$

Führen wir als neue Veränderliche $y = (K_x/K_0)$ ein, so ist

$$y = \frac{1 - e^{-4\sigma L}}{2} \cdot \frac{1 + e^{-4\sigma x}}{1 - e^{-4\sigma(L+x)}}, \tag{21}$$

und es ergiebt sich für

$$\left\{\begin{array}{l} x = 0, \quad y_0 = 1 \\ \text{und für} \\ x = \infty, \quad y_\infty = \dfrac{1 - e^{-4\sigma L}}{2}. \end{array}\right. \tag{22}$$

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** Fig. 2 und 3 p. 522—523. 1891.

Digitized by Google

Aus den Gleichungen (22) ist der Werth für die secundäre Dämpfung σ zu bestimmen. Der Werth für y_∞ lässt sich durch Versuche an Kupferdrähten nur schwer erreichen, in Eisendrähten jedoch nehmen die Werthe für y sehr bald einen constanten Werth an, sodass die Ordinate der Asymptote leicht gefunden wird. (Vgl. die zwei Curven Fig. 5.)

Die Versuche.

In der *ersten* Versuchsreihe wurde die in Fig. 1 dargestellte Anordnung benutzt, welche Schwingungen von 9 m Wellenlänge erzeugt; der Theil SAM war ca. 70 m, SAD etwa doppelt so lang. Der anormale Theil entstand durch Anhängen von Stanniolblättern an die beiden Drähte. Die Blätter standen sich paarweise gegenüber und die von den Drähten herabhängende Kante derselben war 32 cm lang. Die Anzahl der stets gut aneinanderschliessenden Blätterpaare, und damit die Länge des anormalen Theiles wurde variirt. Die durch blosse Berührung aneinanderschliessenden Stanniolblätterpaare wurden in einem besonderen Versuche durch zwei verlöthete Zinkbleche von gleichen Abmessungen ersetzt, ohne dass sich ein wesentlicher Unterschied ergeben hätte.

Je eine Ablesung des Electrometers wurde für 50 cm Längenvergrösserung des anormalen Theiles gemacht; das Resultat dieser Ablesungen wird durch Fig. 3 dargestellt. Diese Curve entspricht den Intensitäten der durchgelassenen homogenen Lichtstrahlen in den Newton'schen Ringen und zwar bis zum zweiten dunkeln Ring, mit dem Unterschiede, dass die Curve für die letzteren nicht gedämpft erscheint.

In der *zweiten* Versuchsreihe habe ich die störenden Interferenzerscheinungen untersucht. Die Länge der Leitung der Brücke betrug 162 m, der anormale Theil bestand immer aus einem Paar Stanniolblättern von 50 cm Länge und wie stets 32 cm Breite, deren Lage (mittlerer Punkt M) variirt wurde. Die Ablesungen geschahen in der Weise, dass die Ausschläge des Electrometers vor und nach dem Anhängen der Blätter beobachtet wurden, wobei dann der anormale Theil successive um seine eigene Länge verschoben wurde, bis er von $SAM = 75$ m nach $SAM = 90{,}5$ m gewandert war. Wären keine störenden Interferenzen vorhanden gewesen, so hätte die

Lage der Störung ohne Einfluss sein müssen und es hätte also immer der gleiche Ausschlag eintreten müssen. Dies war aber nicht der Fall. Vielmehr stellt Fig. 4 das Resultat dieser Ablesungen in der Weise dar, dass die veränderliche Länge SAM als Abscisse und das Verhältniss der Ablesungen nach dem Anhängen der Blätter zu dem Durchschnittswerth der vorhergehenden und folgenden Ablesungen [1]) als Ordinate aufgetragen wurden.

Bemerkenswerth ist, dass die Curve nahezu symmetrisch ist in Bezug auf den Punkt 80,75 m der secundären Leitung, welcher Punkt dem Mittelpunkt (81 m) sehr nahe liegt. Es kamen also in dieser Versuchsreihe die in der Theorie (Theil 5) betrachteten Störungen durch Hin- und Herlaufen rein zur Beobachtung. Zugleich erscheint es wünschenswerth, diese Störungen bei der Erzeugung der Newton'schen Ringe zu verhindern, oder bei der Schwierigkeit der Ausführung dieses Gedankens den Werth der secundären Dämpfung zu bestimmen, um nach (Theil 4 und 6) der Theorie eine Correction für die Störungen durch Hin- und Herlaufen anzubringen.

Die *dritte* Versuchsreihe wurde hierzu nach der in (Theil 6) der Theorie angegebenen Versuchsanordnung ausgeführt und lieferte das durch Fig. 5 graphische dargestellte Resultat, wobei die Entfernung des Electrometers von den Polplatten 160 m betrug. Die einzelnen Punkte der so erhaltenen Curve wurden in der Weise gefunden, dass 21 Ablesungen am Electrometer für jeden Punkt gemacht wurden, indem abwechselnd die Brücke im Abstande von einer viertel Wellenlänge und im Abstande x vom Electrometer aufgelegt wurde. Das Verhältniss der Mittelwerthe ergab dann einen entsprechenden Werth für K_x. Für die so erhaltene Curve gelten die Formeln (22), woraus sich bei Vernachlässigung der geringen Reflexion am Anfang der Eisendrähte für die secundäre Dämpfung der Werth $\tau = 0{,}0018$ ergab. Eine zweite Versuchsreihe unter Anwendung einer Länge $L = 91{,}5$ m ergab die Zahlenwerthe $y_x = 0{,}31$ und $\tau = 0{,}0029$. Wir sehen, dass diese Resultate nicht gut übereinstimmen, jedoch ist dies nicht wunderbar, wenn man bemerkt, dass sogar der kleinere Werth

1) Also der Ablesungen ohne Einschalten eines anormalen Theiles.

(von σ) an 100 mal grösser ist als der theoretische Werth, welchen man für σ berechnet unter der Voraussetzung, dass die Schwingungen auch nur 0,01 mm tief in die Oberfläche der Drähte eindringen.[1])

Es scheint mir deshalb, dass die in den Versuchen gefundene, wirklich statthabende grosse secundäre Dämpfung nicht nur von dem Widerstande, sondern auch von der Unregelmässigkeit der Entfernung der Drähte (und vielleicht von der Leitungsfähigkeit der die Drähte trennenden Holzstücke) in nicht unwesentlicher Weise abhängt, und zwar ist eine Aenderung dieser Werthe von Tag zu Tag wahrscheinlich.

Wäre die Dämpfung nur so gross, wie die Theorie voraussehen liess, so würde in der That das oftmalige Hin- und Herlaufen der Wellen die Newton'schen Interferenzerscheinungen fast gänzlich verdecken.

Um nun zu sehen, ob sich ein Hin- und Herlaufen ganz vermeiden lässt, wurde als *vierte* die zweite Versuchsreihe in der Weise wiederholt, dass die Leitung über die Brücke hinaus durch Eisendrähte fortgesetzt wurde. Die Beobachtungsreihen wurden zweimal wiederholt und dadurch die beiden punktirten Curven (Fig. 6) erhalten, aus welchen die nicht punktirte Curve die Verbindungslinie der Mittelwerthe liefert.

Die dritte Versuchsreihe zeigt (in Verbindung mit der Theorie), dass keine Wellenzüge aus den Eisendrähten (bei einer geeigneten Länge derselben) in der Richtung nach den Polplatten heraustreten, wogegen diese Versuchsreihe zeigt, dass störende Interferenzerscheinungen an der Leitung vorhanden sind. Daher scheint es mir, als ob entweder überall an der secundären Leitung kleine unregelmässige Reflexionen stattfinden oder als ob die theilweise Reflexion an dem Anfang der Eisendrähte genügenden Einfluss ausübt, um die Form unserer Curve hervorzurufen.

Die Ausschläge des Electrometers sind bei den auf diese Weise angestellten Versuchen sehr klein, da die Leitung vergrössert wurde, und der Abstand der Brücke vom Electrometer nicht mehr eine viertel Wellenlänge war.

Diese Versuchsanordnung war nicht von hinreichender

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. **48.** p. 529—608. 1893.

Empfindlichkeit, und konnte ein Hin- und Herlaufen von Wellenzügen nicht vermieden werden. Ich setzte deshalb meine Versuche fort und zwar in der Weise, dass ich dem anormalen Theil eine neue Lage [wie in (Theil 5) der Theorie] gab und den Abstand, eine viertel Wellenlänge, zwischen Brücke und Electrometer beibehielt.

In dieser *fünften* Versuchsreihe war $SAD = 164$ m, SAM zwischen 95,25 m und 105,75 m lang. Der anormale Theil bestand immer aus zwei 32 cm breiten und 50 cm langen Stanniolblättern, und zwar wurden die Ablesungen so angestellt, dass für 50 cm der Leitung, an die die Blätter angehängt wurden, zwei Ablesungen vor, sowie zwei nach dem Anhängen der Blätter angestellt wurden. Die ganze Versuchsreihe ist wiederholt und das Resultat bei den Versuchen durch die Curve (Fig. 7) graphisch dargestellt worden. Die Curve nähert sich schon vielmehr der geraden Linie als Fig. 4 oder 6 (obschon bei der letzteren noch Eisendrähte die Leitung verlängerten), und die Störungen durch Interferenzerscheinungen sind nun sehr verringert.

Dadurch wurde ich nun veranlasst; die *sechste* Versuchsreihe unter vergrössertem anormalen Theil *in derselben Anordnung mit grosser Sorgfalt anzustellen, da diese Versuchsanordnung die wenigsten Störungen zu bieten schien.* Sie ist durch die schon oft benutzte Fig. 1 dargestellt, wenn der Brücke eine Entfernung von 164 m von den Polplatten und von 2,25 m vom Electrometer, der Mitte des anomalen Theils eine von 101 m von den Polplatten und der Funkenstrecke eine Länge von 2 mm gegeben wurde. Der anomale Theil, dessen Mitte unverändert blieb, und welcher wieder aus 32 cm breiten Stanniolblättern bestand, wurde successive um je ca. 1 m verlängert und nachher, nachdem er etwa 6 m lang geworden war, um gleiche Beträge verkürzt; dabei wurden die Beobachtungen doppelt genommen und die zwei Versuchsreihen wiederholt, von denen die erste und dritte einen anomalen Theil von 0, 1, 2, 3 . . . m, die zweite und vierte einen von 0, $^1/_2$, $1^1/_2$, $2^1/_2$ . . . m Länge hatten. Dadurch wurden für jeden Meter Länge des anomalen Theils 16 Beobachtungen gewonnen. Die Resultate dieser Versuchsreihen sind in der Curve V (Fig. 8) dargestellt, welche Curve durch nachträg-

Digitized by Google

liche Beobachtungen auf gleiche Weise bis zu 9,5 m Länge des anomalen Theils fortgesetzt wurde.

In der *siebenten* Versuchsreihe wurde der anormale Theil anstatt aus Stanniolblättern aus einer Verringerung des Abstandes der Drähte von 8 cm bis auf 0,68 cm gebildet und eine Versuchsreihe erhalten, deren Resultat die Curve *V*, Fig. 9, zeigt.

In der *achten* Versuchsreihe wurden reflectirte Wellenzüge benutzt, der anormale Theil begann immer eine viertel Wellenlänge (*D D'* Fig. 1) hinter dem Electrometer und wurde wieder aus den früher benutzten Stanniolblättern gebildet. Die Leitung wurde noch ca. 70 m über *D D'* hinaus fortgesetzt und durch eine Brücke am Ende geschlossen. Die Ablesungen des Electrometers wurden zuerst mit der Brücke *D D'* gemacht, dann ohne dieselben unter Einschalten eines anormalen Theiles von 500 cm Länge, darauf mit aufgelegter Brücke, dann mit Verlängerung des anormalen Theils ohne Brücke etc. Das Resultat ist aus Fig. 10 ersichtlich.

Zum Schluss habe ich noch zwei Versuche angestellt mit anormalen Theilen, die *keine Reflexion* von Wellenzügen hervorriefen.

Zur Beobachtung dieser Erscheinungen habe ich zum ersten mal bei meinen Versuchen das Differentialelectrometer [1]) benutzt, welches nur Ausschläge für stehende Wellen gibt. Die Versuchsanordnung war die von Fig. 1 in der bei der letzten Versuchsreihe benutzten Abänderung, und lag der Anfang des anormalen Theils immer eine viertel Wellenlänge hinter der zweiten Electrometernadel und die Länge desselben betrug immer eine viertel Wellenlänge. Es wird abgelesen nach am Anfang des anormalen Theils aufgelegter und abgehobener Brücke. Die normalen Theile der Leitung bestanden aus 0,116 cm dicken Kupferdrähten, welche 8 cm voneinander entfernt ausgespannt waren.

In dem *neunten* Versuche bestand der anormale Theil aus 0,019 cm dicken Kupferdrähten, welche Abstände von 1 cm und 1,5 cm erhielten, für welche ich Ausschläge von $-1{,}8$ bez. $+0{,}6$ Scalentheile erhielt. Hieraus ergiebt sich, dass

1) J. R. v. Geitler, Wied. Ann. **49.** p. 184. 1893.

für die gewählten Drähte bei einem Abstand von ca. 1,37 cm keine Reflexion stattfindet.

In dem *zehnten* Versuch bestand der anormale Theil aus 0,64 cm dicken Kupferdrähten, für welche ich bei einem Abstand der beiden Drähte von 66 cm einen Ausschlag von 0,2 Scalentheilen erhielt, d. h. es war für die Nadel beinahe Gleichgewicht, da wir nach aufgelegter Brücke einen Ausschlag von 17 Scalentheilen ablesen.

Vergleichung der Theorie mit den Versuchen.

In der sechsten Versuchsreihe war das Verhältniss der Capacitäten in dem anormalen und normalen Theil der Leitung von der Grössenordnung q [1]), d. h. c_2/c_1 [Theil (1) der Theorie] gleich ca. 9.

Also, da wir aus Fig. 8, V ersehen, dass $\lambda_2 = 9\text{ m} = \lambda_1$ in unserer Versuche ist, erhalten wir aus Gleichung (7) $b = -0{,}8$.

Durch eine sorgfältige Versuchsreihe [2]) mit 2 mm langen Funken fand ich den Werth γ [3]) der primären Dämpfung 0,52 oder rund 0,5.

Durch Einsetzen der Werthe $b = -0{,}8$ und $\gamma = 0{,}5$ in die Gleichung (14) erhielt ich für das Verhältniss I_t/I_0 eine theoretische Curve T, Fig. 8, welche vollständig unter der durch Versuch gefunden V liegt. Wenn wir nun an dieser eine Correction anbringen, welche sich aus Theil 4 und 6 der Theorie und unserer dritten Versuchsreihe ergiebt, so erhalten wir eine Curve, welche noch unter der auf theoretischem Wege erlangten verläuft. Da die Bestimmung der secundären Dämpfung nur in erster Annäherung richtig ist, so sehe ich von einer weiteren Anwendung der Correction ab.

---

1) Wenn wir ein 2 m langes Stück nehmen und die Formel für Kreisplattencondensatoren (F. Kohlrausch, Praktische Physik, 7. Aufl. p. 357) anwenden und für den normalen Theil, die Capacität gleich

$$4 \log \text{nat.} \frac{\text{Abstand}}{\text{Radius}} \text{ der Drähte}$$

setzen.

2) Wie bei V. Bjerknes. Wied. Ann. **44.** p. 513—526, aber mit abwechselnden Beobachtungen mit einer Brücke ein Abstand $\lambda_1/4$ und in einem beliebigen Abstand x.

3) Der Ordnung nach stimmt derselbe mit dem von V. Bjerknes gefundenen Werthe.

Digitized by Google

In der siebenten Versuchsreihe wurde das Verhältniss der Capacitäten $c_2/c_1 = 2$ genommen. Daher ist nach Gleichung (7) $b = -\,{}^1/_3$. Dieser Werth nebst dem früheren $\gamma = 0{,}5$ liefert die Curve *T*, Fig. 9, welche wieder vollständig unter der durch die siebente Versuchsreihe gefundenen liegt und auch hier wieder finden wir, dass die anzubringende Correction eine unter der theoretischen verlaufende Curve ergiebt.

In dem neunten und zehnten Versuch erwartete ich, dass keine Wellen reflectirt würden, wenn das Verhältniss $\frac{\text{Abstand}}{\text{Radius}}$ der Drähte constant blieb, weil nach Gleichung (7) keine Wellen reflectirt werden für $c_2 = c_1$, und die Capacitäten zweier paralleler Drähte von log nat. $\frac{\text{Abstand}}{\text{Radius}}$ abhängt. Für die dünnen Drähte würde dies Verhältniss und dadurch die Capacität ungeändert geblieben sein für einen Abstand von 1,32 cm. Der Versuch ergab 1,37 cm.

Für die dickeren Drähte erhalten wir einen theoretischen Abstand von 38 cm für gleich bleibende Capacität, wogegen wir im Versuch ca. 66 cm fanden. Der scheinbar grosse Unterschied der beiden Werthe entspricht nur einem Unterschiede der Capicitäten von etwa 10 Proc. Es ist möglich, dass die schiefen Verbindungen *a a a a* Fig. 2a zwischen normalen und anormalen Theil der Leitung einen derartigen Einfluss auf die fortschreitenden Wellen hatten.

Diese Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität zu Bonn i. J. 1892/1893 ausgeführt und zum Schluss sei mir hier gestattet dem verstorbenen Hrn. Prof. Hertz für seine freundliche Unterstützung und seine werthvollen Rathschläge meine innigste Dankbarkeit auszusprechen.

9. *Ueber Brechung und Dispersion der Strahlen electrischer Kraft; von A. Garbasso und E. Aschkinass.*

H. v. Helmholtz hat seiner mechanischen Theorie der Absorption und Dispersion des Lichtes die Hypothese eines Mitschwingens der Aether- resp. Materietheilchen zu Grunde gelegt. Es ist nun sehr auffällig, dass die Gleichung, durch welche in der Helmholtz'schen Theorie die Bewegung der materiellen Theilchen ihre Darstellung findet, der Form nach mit der Gleichung übereinstimmt, welche Hr. Poincaré für die electrische Resonanz ableitete. Diese Uebereinstimmung weist darauf hin, dass die Einwirkung der Körpermolecüle auf die Aetherwellen als eine Resonanzerscheinung betrachtet werden kann. Uebrigens hat H. v. Helmholtz [1]) in seiner electromagnetischen Theorie der Farbenzerstreuung dieser Anschauung in der deutlichsten Weise Ausdruck gegeben.

Im Anschluss an die Entdeckungen von Hertz lag der Gedanke nahe, dass ein von Hertz'schen Resonatoren erfüllter Raum gegen electrische Wellen sich ebenso wie ein ponderabler Körper gegen Lichtwellen verhalten würde. Es ist in der That einem von uns gelungen [2]), in dieser Weise die Erscheinung der selectiven Absorption des Lichtes sowie der Entstehung der Oberflächenfarben vollständig zu reproduciren. Gleichzeitig liefern diese Versuche einen Beitrag zur Kenntniss der Frage über das Phänomen der sogenannten multiplen Resonanz.

Bekanntlich sind die Meinungen auf diesem Gebiete sehr getheilt. Während die Hrn. Sarasin und de la Rive die Ansicht vertreten, dass der Primärleiter Schwingungen enthalte, welche einem continuirlichen Spectrum angehören, sind die Hrn. Poincaré und Bjerknes zu dem Schlusse gelangt,

1) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. **48.** p. 389. 1893.

2) A. Garbasso, Atti Acc. di Torino **28.** 1893 und Journal de physique, Juni 1893.

dass der Erreger stark gedämpfte Schwingungen einer einzigen Periode aussende. Streng genommen sind diese scheinbar so verschiedenen Auffassungen indessen völlig identisch. Lässt sich doch eine gedämpfte Sinusschwingung stets als Integral über eine ungedämpfte darstellen. Man kann also garnicht von einer Entscheidung dieser Frage reden. Dennoch ist es nicht ohne Werth darauf hinzuweisen, dass es möglich sein muss, die von einem Hertz'schen Primärleiter ausgehenden Strahlen in allen Fällen physikalisch ebenso zu behandeln, wie etwa die Wärmestrahlen eines erhitzten Körpers. Insbesondere ergiebt sich mit Nothwendigkeit, dass es bei Anwendung geeigneter Mittel gelingen muss, ein continuirliches Spectrum der ausgesandten Strahlen electrischer Kraft zu erzeugen.

Mit einem Prisma von gewöhnlicher Materie ist aber keine Dispersion der electrischen Strahlen zu erwarten. Denn es ist theoretisch festgestellt, dass eine merkliche Dispersion nur dann stattfinden kann, wenn die Periode der durchgehenden Wellen von derselben Grössenordnung ist wie diejenige, welche den Eigenschwingungen der Molecüle des betrachteten Mediums zukommt. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Molecüle der ponderablen Materie als Resonatoren wirken, für Wellen von der Grössenordnung der thermischen, eine Anschauung, die auch neuerdings durch Versuche von Hrn. Rubens[1]) bestätigt worden ist. Hieraus folgt ohne weiteres, dass zwischen Molecülen und Hertz'schen Wellen keine Resonanz möglich ist, und daher keine Dispersion der Strahlen electrischer Kraft mit einem Prisma aus gewöhnlicher Materie beobachtet werden kann.[2]) Die Theorie zeigt aber andererseits, auf welchem Wege wir zur Lösung unserer Aufgabe gelangen können.

Dieselbe Methode, nach der sich Gebilde herstellen lassen, welche sich gegen Strahlen electrischer Kraft wie gefärbte Körper verhalten[3]), wird auch die Möglichkeit darbieten Media zusammen zu stellen, in welchen die Fortpflanzungs-

1) H. Rubens, Wied. Ann. **53.** p. 267. 1894.

2) In der That fanden wir für den Brechungsexponenten von Petroleum mit Wellen von 2 m Länge denselben Werth wie die Hrn. Arons und Rubens mit Wellen von 6 m.

3) A. Garbasso, loc. cit.

geschwindigkeit der electrischen Wellen von der Schwingungszahl abhängig ist. Besteht das Prisma aus Resonatoren von einer einzigen Schwingungsdauer, so können wir voraussehen, dass in Analogie mit den optischen Erscheinungen die Dispersion eine besonders grosse in der Nähe des Absorptionsstreifens sein wird.

Wir haben versucht diesen Gedanken zu verwirklichen, und die Ergebnisse der Beobachtung haben unserer Erwartung vollständig entsprochen. Es ist uns nämlich gelungen, mit einem Resonatorenprisma eine Brechung der Strahlen electrischer Kraft zu erhalten, und wir haben weiter gefunden, dass die Grösse der Ablenkung von den Dimensionen des Resonators abhängt, mit welchem die hindurchgelassene Strahlung beobachtet wird. Ueber die Einzelheiten der Beobachtungsmethode und über die Ergebnisse der Versuche mag im Folgenden kurz berichtet werden.

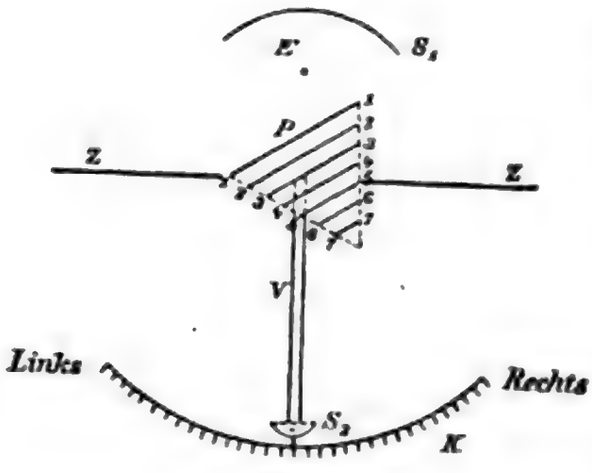


Fig. 1.

Der primäre Leiter E (Fig. 1) bestand nach den Angaben von Hrn. Righi [1]) aus vier Kugeln von 1,36 cm Durchmesser; die Hauptschwingung dieses Apparates entspricht einer Wellenlänge von 7,5 cm. Den Erreger brachten wir in den Brennpunkt eines spärischen Messing-Hohlspiegels S_1, dessen Brennweite 14 cm betrug; der Durchmesser der Spiegelöffnung war 50 cm lang. Wir verwandten für unsere Messungen drei verschiedene Resonatoren, welche im Folgenden mit den Buchstaben A, B, C bezeichnet werden mögen; diese secundären Leiter wurden ebenfalls nach den Angaben von Righi construirt. Auf Versuche des einen von uns [2]) und auf eine neuere Arbeit von Hrn. Zehnder [3]) gestützt, setzten wir unsere Resonatoren in die Brennlinie von cylindrischen parabolischen

1) A. Righi, Rend. Acc. d. Lincei, **2.** 1893.
2) A. Garbasso, loc. cit.
3) L. Zehnder, Wied. Ann. **52.** 1894.

Digitized by Google

Spiegeln S_2, die aus Cartonpapier angefertigt wurden, auf welches zahlreiche Stanniolstreifen in horizontalen Reihen geordnet, parallel der Brennlinie des Spiegels geklebt waren. Auf jedem Spiegel stimmten die Stanniolstreifen der Länge und Breite nach mit dem Resonator überein, zu welchem der Spiegel gehörte, so dass dieser selbst aus einer Anzahl Resonatoren bestand. In der folgenden Tabelle I sind die Constanten der Spiegel bezw. der Resonatoren gegeben. Die Längen sind in Centimetern ausgedrückt.

Tabelle I.

Resonator	Länge des Resonators	Breite des Resonators	Höhe des Spiegels	Oeffnung des Spiegels	Brennweite des Spiegels	Zahl der Resonatorenreihen auf dem Spiegel	Zahl der Resonatoren in einer Reihe	Abstand von zwei nebeneinanderliegenden Resonatoren
A	3	0,2	13	10,5	2	3	35	0,2
B	4	0,2	13	11	2	3	38	0,2
C	6	0,3	13	12	3	1	23	0,3

Der secundäre Spiegel wurde von einem Stativ getragen, welches, mit Rollen versehen, um einen festen Punkt mittels einer starren Verbindung V drehbar war. An dem Stativ war ein Zeiger befestigt, der auf einem in Grade getheilten Kreise K die Winkelverschiebung des Resonators abzulesen gestattete. Wenn der Resonator dem Erreger gerade gegenüber stand, betrug der Abstand zwischen den beiden Leitern 75 cm.

Das Prisma P bestand aus sieben Glasscheiben, die sämmtlich die gleiche Höhe von 35 cm hatten; ihre Breite betrug der Reihe nach 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 cm. Auf jede Platte waren zahlreiche Resonatoren (Stanniolstreifen, 1,5 cm lang, 0,2 cm breit) in zwölf Parallelreihen festgeklebt. Der Abstand von zwei aufeinanderfolgenden Reihen betrug 1 cm, der Abstand von zwei benachbarten Resonatoren derselben Reihe 1,3 cm. Die Zahl der Resonatoren in jeder Reihe war hiernach auf den verschiedenen Platten eine verschiedene (21, 18, 15, 12, 9, 6, 3). Das Prisma wurde so aufgestellt, dass die längere Seite der Resonatoren vertical stand, d. h. parallel der Schwingungsrichtung des primären und secundären Leiters. Die Platten wurden einander

parallel, vertical auf einem Holzgestell befestigt, sodass die Resonatoren einen Raum erfüllten, der die Form eines geraden gleichseitigen Prismas hatte. Die drei Seitenflächen hatten, wie aus dem Gesagten sich ergiebt, eine Ausdehnung von $(35\text{ cm})^2$. Die Stellung des Prismas war bei allen Versuchen die gleiche, wie sie in der Fig. 1 dargestellt wird. Der Einfallswinkel betrug 40^0, der mittlere Abstand der dem Erreger zugekehrten Prismenfläche von dem Erreger selbst 18 cm. Rechts und links von dem Prisma hatten wir noch zwei Zinkbleche Z befestigt (Quadrate von 40 cm Seite), um eine Einwirkung von directen Strahlen zu vermeiden.

Die Beobachtung geschah in der Weise, dass wir rechts und links mit (m_r, m_l) und ohne (o_r, o_l) Prisma die Stellungen des Resonators bestimmten, in welchen die secundären Funken gerade erloschen. Die Ablenkung α ist nicht unmittelbar aus den so gefundenen Zahlen abzuleiten. Von dem Prisma wird nämlich abgesehen von der Brechung auf den durchgehenden Strahl eine Absorptionswirkung ausgeübt, infolge deren eine scheinbare Ablenkung α' der Grenzen der wirksamen Strahlung nach der Mittellinie hin eintreten muss. Nun ist es einleuchtend, dass in der getroffenen Anordnung die Wirkungen der Brechung und der Absorption auf der linken Seite gleiches, auf der rechten entgegengesetztes Vorzeichen haben müssen. Wir erhalten daher:

$$\alpha + \alpha' = m_l - o_l$$
$$\alpha - \alpha' = m_r - o_r,$$

also

$$\alpha = \frac{(m_l - o_l) + (m_r - o_r)}{2}$$
$$\alpha' = \frac{(m_l - o_l) - (m_r - o_r)}{2}.$$

Wir geben als Beispiel eine unserer Beobachtungsreihen.

Tabelle II.

Resonator	$m_l - o_l$	$m_r - o_r$	α	α'
A	$15^0\,18'$	$1^0\,30'$	$8^0\,24'$	$6^0\,24'$
B	$12^0\,6'$	$2^0\,12'$	$7^0\,12'$	5^0
C	$6^0\,24'$	$3^0\,36'$	5^0	$1^0\,24'$

Digitized by Google

Es folgt hieraus, „dass die Brechung sowohl wie die Absorption mit wachsender Wellenlänge abnimmt.“ [1]) Dies ist auch bei Licht- und Wärmestrahlung der Fall, wenn man sich nach der Seite der grossen Wellen vom Absorptionsstreifen entfernt.

Die verschiedenen Reihen von Beobachtungen stimmten, wie sich erwarten liess, nicht vollkommen miteinander überein. Denn eine vollständige Reihe bestand aus zwölf einzelnen Beobachtungen, welche insgesammt mindestens eine Viertelstunde Zeit in Anspruch nahmen, und während eines so langen Zeitintervalles functionirt der Erreger nicht absolut gleichmässig.

Wir wollen noch einige Beobachtungsreihen für die Ablenkung α mittheilen, um die Grenzen der Genauigkeit unserer Beobachtungen zu zeigen.

Tabelle III.

Resonator	1	2	3	4	5	Mittelwerth
A	9° 18′	9° 36′	9° 24′	8° 24′	8° 36′	9° 6′
B	7° 24′	7° 24′	7° 12′	7° 12′	7° 12′	7° 18′
C	6° 36′	5° 24′	5° 12′	5°	5°	5° 24′

Wie man sieht, ist die Erscheinung dem Gang und der Grössenordnung nach ohne Zweideutigkeit festgestellt.

Es lag uns daran, noch durch einen besonderen Versuch den Nachweis zu führen, dass ein aus electrischen Resonatoren bestehendes Medium, wie es oben beschrieben wurde, auch in anderer als prismatischer Form auf einen Strahl electrischer Kraft eine brechende Wirkung auszuüben im Stande sei. Zu diesem Zwecke setzten wir die genannten sieben Platten, aus denen das Prisma bestand, in der in Fig. 2 veranschaulichten Weise zusammen. Wie vorher waren alle Platten einander parallel; auch ihre gegenseitigen Abstände hatten den früheren Werth. Die Resonatoren erfüllten jetzt aber, in vier gleich grossen quadratischen Flächen angeordnet, einen Raum von der Gestalt eines rechtwinkligen Parallelepipedes, das als eine planparallele Schicht von derselben Materie, aus der früher

1) Was das Gesetz der Absorption betrifft, so ist dies eine Bestätigung, und zwar eine quantitative, der Resultate, welche von einem von uns früher gefunden wurden. (A. Garbasso, l. c.).

das Prisma bestand, angesehen werden konnte. Die Dicke dieser Schicht betrug 12 cm, wie aus den oben angegebenen Zahlen sich ergiebt. Der ganze Körper wurde so aufgestellt, dass der Einfallswinkel der electrischen Strahlen wie zuvor 40^0 betrug. Aus den Beobachtungen mit dem Prisma konnte der ungefähre Werth des Brechungsexponenten unserer Substanz berechnet werden. Aus diesem, aus der Dicke der planparallelen Schicht und dem Einfallswinkel liess sich dann die Parallelverschiebung ermitteln, die der austretende Strahl gegen den einfallenden erleiden musste. Unsere Messungen, die in derselben Weise wie bei der Untersuchung der prismatischen Brechung ausgeführt wurden, nämlich durch Aufsuchen der Grenzen der wirksamen Strahlung, gaben eine befriedigende Uebereinstimmung mit dem berechneten Werthe.

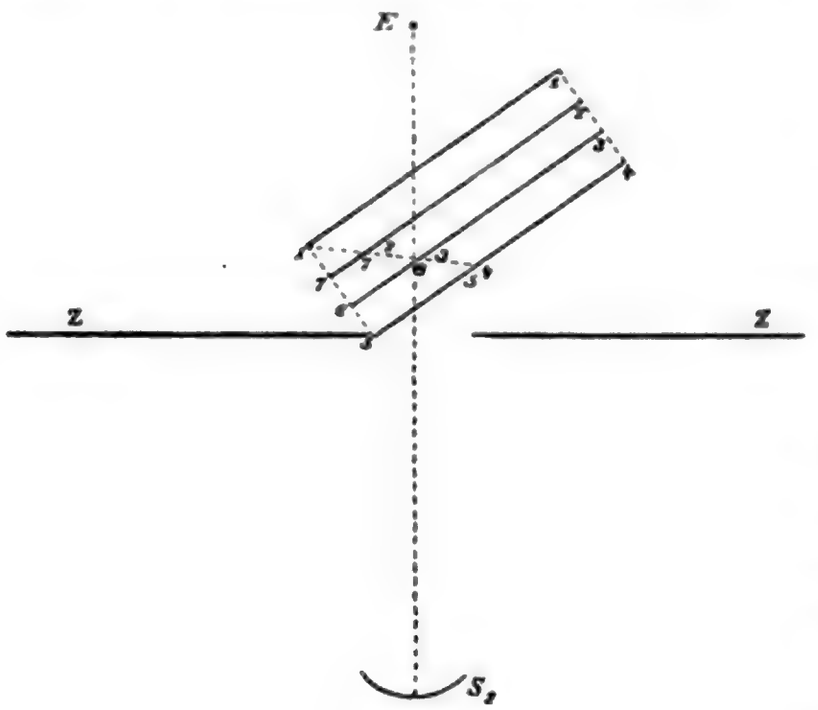


Fig. 2.

Die zuletzt beschriebene Anordnung gestattete auch den Hauptversuch in besonders deutlicher Form zu wiederholen. Stellten wir nämlich den Resonator dem Erreger gerade gegenüber, während die Zinkbleche $Z\,Z$ so orientirt waren, wie Fig. 2 zeigt, und setzten wir dann die planparallele Schicht in der Weise zwischen beide Leiter, dass deren Verbindungslinie die Platte 5 etwa in der Mitte schnitt, so konnten wir noch schöne Secundärfunken beobachten. Wurden jetzt die Platten 5, 6, 7 entfernt, wodurch wieder ein prismatischer Körper entstand, so erloschen die Funken sofort, und die Strahlen wurden nach rechts hin abgelenkt. Würden dieselben keine prismatische Brechung erfahren haben, so hätten die Funken gerade im Gegensatz zu der beobachteten Erscheinung

noch intensiver werden müssen, da die Absorptionswirkung des Körpers durch die Entfernung der drei Platten kleiner geworden war.

Wir überzeugten uns schliesslich noch durch ein weiteres Experiment, dass bei unseren Hauptversuchen die genaue prismatische Form des Mediums eine nothwendige Bedingung für das Zustandekommen der Erscheinungen war, welche wir oben mitgetheilt haben. Wurde nämlich nach Entfernung der Platten 5, 6, 7 aus der Stellung, die Fig. 2 zeigt, die siebente Platte neben die dritte gestellt, die letztere also durch drei Verticalreihen von Resonatoren vergrössert, sodass der Körper eine Gestalt annahm, wie die in Fig. 3 dargestellte, so erhielten wir keine deutliche prismatische Brechung mehr.

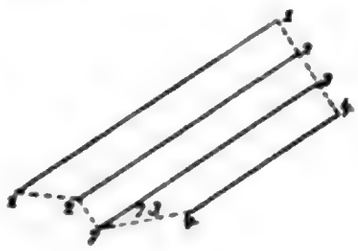


Fig. 3.

Wir möchten die Ergebnisse unserer Arbeit folgendermaassen zusammenfassen:

Wir haben gezeigt, dass sich die von einem Hertz'schen Primärleiter ausgehenden Strahlen durch ein aus Resonatoren gebildetes Prisma in ein Spectrum zerlegen lassen und knüpfen daran die beiden Folgerungen:

a) Die ausgesandten Strahlen electrischer Kraft sind physikalisch nicht nothwendig als monochromatisch, sondern mit demselben Rechte als zusammengesetzt zu betrachten wie etwa das weisse Licht.

b) Die Helmholtz'sche Theorie der Farbenzerstreuung erhält durch unsere Versuche eine weitere Stütze.

Zum Schlusse sei es uns vergönnt, Hrn. Dr. H. Rubens für die Liebenswürdigkeit, mit der er uns bei der vorliegenden Arbeit unterstützte, unsern besten Dank auszusprechen.

Berlin, Physik. Institut der Universität, Juli 1894.

10. *Ueber Dispersion ultravioletter Strahlen; von Hermann Th. Simon.*

(Auszug aus des Verf. Inaugural-Dissertation, Berlin 1894.)

(Hierzu Taf. VII.)

1. *Einleitung.* Hrn. Rubens[1]) ist es bei seinen Untersuchungen über die Dispersion infrarother Strahlen an einer Reihe von Substanzen (Krystallen, Gläsern und Flüssigkeiten) gelungen, die Brechungsexponenten bis zur Wellenlänge 6 μ, zum Theil sogar bis 8 μ zu verfolgen.

Die Wichtigkeit, welche eine Prüfung der Dispersionsformeln an der Hand eines möglichst ausgedehnten Beobachtungsmaterials für die Theorie hat, lässt jede Bereicherung des betreffenden Materials als eine dankenswerthe Aufgabe erscheinen. Insbesondere schien es höchst wünschenswerth, das für die längeren Wellen von Hrn. Rubens gegebene Material auch für die abnehmenden Wellen im ultravioletten Gebiet zu ergänzen. Es hat hierauf schon Hr. Ketteler[2]) in einer am Anschluss an die Rubens'sche Arbeit veröffentlichten theoretischen Untersuchung „Ueber den Grenzbrechungsexponenten für unendlich lange Wellen" hingewiesen.

Ich habe es deshalb auf den Rath meines hochverehrten Lehrers, des leider verstorbenen Hrn. Geh. Regierungsrath Prof. Dr. Kundt, dessen reiche Anregung und Unterstützung ich stets in dankbarster Erinnerung tragen werde, unternommen, diese Untersuchungen auszuführen, und zwar zunächst für die von Hrn. Rubens untersuchten Substanzen, denen sich später noch einige für praktische optische Zwecke interessante und wichtige zugesellten.

Die vorliegende Arbeit gibt für 20 verschiedene Stoffe die Werthe der Brechungsexponenten für das Gebiet der Wellenlängen von K_α: $= 0{,}768\,\mu$ bis zu $0{,}2024\,\mu$, soweit nicht vorher die Absorption eine Grenze setzt.

---

1) Rubens, Wied. Ann. **45.** p. 238 und Wied. Ann. **46.** p. 540.
2) Ketteler, Wied. Ann. **46.** p. 572.

Digitized by Google

2. *Vortheil einer photographischen Methode.* Als Beobachtungsmittel wurde der Photographie vor der Fluorescenz der Vorzug gegeben, obwohl diese bisher bis zu kleineren Wellenlängen vorgedrungen war, wie jene. Denn einmal hat die Beobachtung des photographischen Spectralbildes vor der Beobachtung durch das fluorescirende Ocular alles das an Sicherheit und Genauigkeit voraus, was objectiven vor subjectiven Methoden stets den Vorzug sichert. Dann aber schien durch die beim Beginn meiner Arbeiten schon erschienenen ersten Veröffentlichungen des Hrn. V. Schumann „Ueber die Photographie ultravioletter Strahlen" für eine photographische Methode auch in Bezug auf die zu erreichende kleinste Wellenlänge der grössere Erfolg sicher gestellt. [1])

3. *Vorversuche mit Hülfe einer Interferenzmethode.* Es lag am nächsten, die von Hrn. Rubens im Ultrarothen angewendete Methode mutatis mutandis auf dieses Gebiet der chemisch wirksamen Strahlen zu übertragen. Dafür sprach einerseits der Umstand, dass diese Methode die Wellenlängen ganz unabhängig von den Bestimmungen anderer Forscher mitergiebt, anderseits die Thatsache, dass ähnliche Methoden im Ultravioletten bereits früher angewendet worden sind. So von Becquerel und später von Esselbach [2]) mit Hülfe der Talbot'schen Streifen.

Hr. Rubens beleuchtet den Spalt des Goniometers mit Lichtstrahlen, die durch Reflexion an den beiden inneren Flächen zweier planparallelen Platten zur Interferenz gebracht sind. Durch spectrale Zerlegung im Prisma erscheint dann ein Spectrum, das von parallelen Interferenzstreifen quer durchsetzt ist, von denen jeder einer ganz bestimmten, leicht zu berechnenden Wellenlänge entspricht. Es ist nämlich

$$m\,\lambda_m = 2\,d\cos\alpha = K,$$

wobei m die Ordnungszahl des Streifens, d den Abstand der beiden planparallelen Platten, α den Einfallswinkel der Strahlen

---

1) Leider erschienen die Abhandlungen Schumann's in den Berichten der Wiener Akademie **102.** 1893. p. 415 ff., 625 ff. u. 994 ff., welche über sein Verfahren Aufschluss gaben, erst nach Vollendung meiner Untersuchungen. Sie konnten daher nicht mehr herangezogen werden.

2) Esselbach, Pogg. Ann. **98.** p. 512.

auf der Plattenebene bedeutet. Die Constante K bestimmt sich aus der optischen Beobachtung der Interferenzstreifen des sichtbaren Gebietes, deren Wellenlängen eine graphische Interpolation aus den optisch gemessenen Ablenkungswerthen einiger sichtbaren Spectrallinien ergiebt. Durch diese Beobachtungen erhält man zugleich eine Reihe von Gleichungen zur Bestimmung der Ordnungszahlen m von der Form

$$m\,\lambda_m = (m+1)\,\lambda_{m+1} = (m+2)\,\lambda_{m+2} = \ldots$$

Da die λ hierbei, wie oben erläutert, bestimmt sind, so lässt sich m und somit K berechnen.

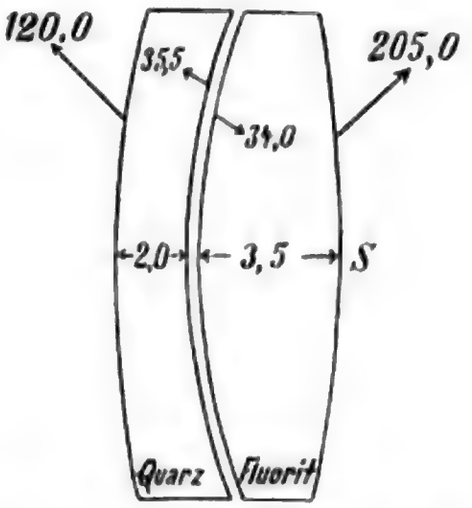
Dass die gleiche Methode für meine Zwecke nicht anwendbar sein würde, ergab sich durch die Vorversuche aus folgenden Gründen.

Es ist klar, dass mit kürzer werdender Wellenlänge die Interferenzstreifen immer weiter auseinander rücken, weil mit der kürzer werdenden Wellenlänge meist unverhältnissmässige Zunahme der Dispersion Hand in Hand geht. Dadurch werden die Streifen in dem Maasse verwaschener, als man in das Ultraviolette hineindringt; ihre Intensität wird geringer; es lässt sich für die brechbareren Strahlen die Lage des Minimums auf der Platte durchaus nicht mehr mit der nöthigen Schärfe erkennen und messen. Immerhin aber lieferte diese Methode eine Dispersionscurve, welche ausreichend zu Identificirung der Wellenlängen der später zu Hülfe genommenen Spectrallinien gedient hat.

4. *Definitive Methode mit Zuhülfenahme ultravioletter Metallspectra.* a) Achromatische Quarz-Flussspath-Objective. Die ersten Versuche mit Hülfe ultravioletter Linienspectra zeigten, dass hierbei mit den einfachen Flussspathlinsen, wie sie zu den Vorversuchen gedient hatten, nicht auszukommen sei. Man hätte immer nur für sehr kleine Intervalle eine genügende Bildschärfe erhalten können, die man mit ausserordentlichem Zeit- und Plattenaufwand empirisch für jedes neu zu untersuchende Prisma hätte ermitteln müssen.

Ich wandte mich daher an Hrn. Dr. Czapski von der Firma Carl Zeiss in Jena wegen Anfertigung zweier in dem Gebiete 0,35 bis 0,18 μ achromatischen Objective aus Quarz und Flussspath, wie sie Cornu angegeben und zu seinen Wellenlängen-

bestimmungen benutzt hat.[1]) Nach den Berechnungen des Hrn. Dr. Czapski wurden die Objective in der Zeiss'schen Werkstätte in der bei dieser Firma bekannten vorzüglichen Ausführung hergestellt und erwiesen sich als durchaus tadellos und zweckentsprechend. Sie lieferten ausserordentlich scharf definirte Bilder des ganzen Spectrums zwischen 0,36 und 0,202 μ auf einer einzigen Platte. Die chromatische Abweichung innerhalb dieses Intervalles überstieg jedenfalls 2 mm nicht und konnte bei der ziemlich beträchtlichen Brennweite von 25 cm und der kleinen Oeffnung der Objective von 2 cm meist vernachlässigt werden. Nur beim Quarz, wo es nöthig wurde, die Bilder des ordinären und extraordinären Strahles scharf zu trennen, mussten für die verschiedenen Theile des Spectrums verschiedene Bildebenen eingestellt werden. Jedoch genügten dabei immer zwei oder drei verschiedene Einstellungen, um die sämmtlichen Partien des Spectrums mit der grössten Schärfe zu erhalten. Ich lasse hier zur Charakteristik des Systemes seine wichtigsten Constanten folgen, wie ich sie der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Czapski verdanke. Zu Grunde gelegt sind der Rechnung die Werthe der Brechungsexponenten, welche Sarasin[2]) veröffentlicht hat. Die Achromasie (Minimum der Brennweite) ist etwa in die Mitte zwischen $\lambda = 0{,}36\ \mu$ und $\lambda = 0{,}18\ \mu$ gelegt. Die Objective haben eine Oeffnung von 20 mm und folgende Dimensionen (in Millimeter; vgl. Figur).



Die Rechnung ergiebt für die Brennpunkte der verschiedenen Wellenlängen und verschiedenen Zonen des Objectivs folgende Abstände von Scheitel S der letzten Fläche:

---

1) Cornu, Archives des sciences phys. et nat. (3) **13.**

2) Sarasin, Compt. Rend. **85.** p. 1230. 1877; Arch. des sc. phys. **66.** p. 109. 1878; vgl. auch Ketteler, Wied. Ann. **30.** p. 310 ff. 1885; Sarasin, Archives des sc. phys. (3) **10.** p. 303. 1883.

λ	Axe	Mittelzone	Randzone
0,360	242,05	241,87	241,49
0,186	242,57	243,01	243,24
0,23	240,69		

Die Aequivalentbrennweiten für die gleichen Wellenlängen und Zonen sind:

λ	Axe	Mittelzone	Randzone
0,360	244,66	244,70	244,52
0,186	245,13	245,88	246,38
0,230	243,28	-	

b) Die Prismen.

Die benutzten Prismen wurden aus den Materialabschnitten der von Hrn. Rubens verwendeten Gläser geschnitten und hatten durchgängig einen brechenden Winkel von ca. 30°. Die aus dem Spaltrohr des Spectrometers parallel austretenden Strahlen traten senkrecht in die erste Prismenfläche ein und wurden so erst an der zweiten Fläche gebrochen. Die Berechnung des Brechungsexponenten n ergiebt sich dann nach der Formel:

$$n = \frac{\sin(\varphi + \delta)}{\sin \varphi},$$

wo δ der Ablenkungswinkel, φ der Brechungswinkel ist

c) Erreichte Genauigkeit.

Mit dem benutzten Spectrometer konnten die 10″ direct abgelesen werden.

Indem ich für drei blaue Cd-Linien sowohl auf photographischem Wege, wie direct durch die Methode der minimalen Ablenkung die Brechungsindices bestimmte, erhielt ich eine scharfe Controlle für jede Versuchsreihe, die, über die Gesammtheit der untersuchten Substanzen erstreckt, einen Schluss auf die Genauigkeit meiner Beobachtungen überhaupt zulässt. Ich gebe deshalb hier eine Tabelle der Differenzen der auf den beiden Wegen gefundenen Brechungsexponenten für die erwähnten drei Cd-Linien. Für Quarz und Flussspath habe ich auf diese Controlle verzichten zu können geglaubt,

da ich bei der Bestimmung ihrer Brechungsexponenten eine so grosse Anzahl von Aufnahmen benutzte, dass dadurch schon ohne weiteres eine Garantie für die grösstmögliche Genauigkeit gegeben ist.

Die Vorzeichen beziehen sich auf die direct bestimmten Werthe und sollen nur zeigen, dass die Abweichungen eben so oft in dem einen wie anderen Sinne auftreten.

Substanz	Cd 1 a = 0,5089 μ $\delta\,10^5$	Cd 1 b = 0,4800 μ $\delta\,10^5$	Cd 1 c = 4678 μ $\delta\,10^5$
Glas S 204	+ 1	+ 2	− 3
„ 0,1151	− 6	− 10	− 6
„ 0,1092	+ 8	+ 1	+ 7
„ S 179	+ 12	+ 10	+ 7
„ 0,1143	+ 6	+ 7	+ 10
„ 0,451	+ 5	+ 14	+ 9
„ 0,469	− 3	− 7	− 6
„ 0,500	+ 3	− 4	− 2
„ 0,1442	− 4	− 5	− 2
„ 0,1398	− 6	+ 2	− 4
„ 0,1230	+ 3	+ 1	+ 2
„ 0,1250	+ 8	+ 5	+ 10
Wasser	− 15	− 14	− 11
Xylol	+ 12	+ 14	+ 2
Benzol	+ 11	+ 7	+ 4
	103	103	85
Gesammtmittel	6,9	6,9	5,7
Mittel für die Gläser allein	5,4	5,7	5,7
Für die Flüssigkeiten allein	12,1	11,9	6,2

Es ergiebt sich also der Mittelwerth aller Abweichungen zu $6{,}5 \cdot 10^{-5}$, der Mittelwerth für die Gläser allein zu $5{,}6 \cdot 10^{-5}$, für die Flüssigkeiten allein zu $10{,}1 \cdot 10^{-5}$. Es ist dabei zu bemerken, dass die photographischen Bestimmungen dieser drei Werthe lange nicht den Anspruch auf Genauigkeit erheben, wie die übrigen des ultravioletten Gebietes. Denn da auf die ultravioletten Linien scharf eingestellt war, so erschienen diese drei blauen Cd-Linien meist nur verwaschen auf der Platte. Deshalb zeigen schon die verschiedenen Einstellungen auf der Theilmaschine bei diesen drei Linien lange nicht die Uebereinstimmung, wie die der ultravioletten sonst. Die Flüssig-

keiten ergeben deshalb grössere Differenzen wie die Gläser, weil ihre Brechungsexponenten in ungleich höherem Maasse mit der Temperatur variiren.

Unter der Annahme, dass sich die Fehler in gleicher Weise auf die beiden Bestimmungen vertheilen, ergiebt

$$\frac{6{,}5}{2} = 3{,}25 \,.\, 10^{-5}$$

die mittlere Abweichung von dem richtigen Werthe. Er dürfte daher die Folgerung gestattet sein, dass den so erhaltenen absoluten Werthen der Brechungsindices im Ultravioletten eine Genauigkeit auf vier Decimalen unbedingt zukommt. Für die Dispersion dürfte nach dem Gesagten eine noch weit höhere Genauigkeit erzielt sein.

d) Der photographische Apparat und die Beobachtungsmethode.

Die Linienspectra wurden durch Verdampfen der betreffenden Metalle — Zink und Cadmium — im Flammenbogen erhalten. Die Aufnahmen sind durchgängig auf Schleussner-Platten gemacht.

Dicht vor der Platte lag, mit dem Beobachtungsfernrohre fest verbunden, ein Fadenkreuz, sodass mit jeder Aufnahme ein scharfes Schattenbild desselben auf der Platte entstand. Die Entfernungen a der einzelnen Spectrallinien auf der Platte von dem Bild des Verticalfadens wurden auf der Theilmaschine durch 5 malige Einstellung gemessen und die dazu gehörigen Ablenkungswinkel des Fernrohres folgendermaassen berechnet. Ist r die Entfernung der Platte vom optischen Mittelpunkt des Fernrohrobjectives, so entspricht dem Abstand a einer Linie vom Bild des Verticalfadens ein Winkel α, der bestimmt ist durch $\mathrm{tg}\,\alpha = a/x$. Um diesen Winkel α ist das die Spectrallinie erzeugende Lichtbündel beim Austritt aus dem Prisma mehr oder weniger abgelenkt, als ein Lichtbündel, welches sich auf dem Verticalfaden zu einem Bild vereinigt. Kennen wir die Ablenkung δ_0 des Fadenkreuzes bei der Aufnahme, so ergiebt $\delta_0 \pm \alpha$ den Ablenkungswinkel der betreffenden Spectrallinie. δ_0 lässt sich aber leicht bestimmen, indem man von der am Theilkreis abgelesenen Stellung des Fernrohres

bei der Aufnahme die hinterher nach Entfernung des Prismas abgelesene Einstellung auf das directe Spaltbild abzieht.

Zur Bestimmung der Grösse x, d. h. des Abstandes der Platte vom optischen Mittelpunkt des Fernrohrobjectives, wurden einige Aufnahmen desselben Spectrums auf einer Platte bei verschiedenen, um bestimmte Winkel α auseinanderliegenden Fernrohrstellungen gemacht und die Verschiebungen a einiger Linien auf der Platte gemessen. Dann ergiebt sich x aus $x = a/\mathrm{tg}\,\alpha$. Für einmal bestimmtes x wurde entsprechend der Gleichung $\mathrm{tg}\,\alpha = a/x$ ein Diagramm gezeichnet, welches zu jedem a die α abzulesen gestattete.

Für eins der untersuchten Gläser mit der Schmelznummer 0.1230 ergaben sich beispielsweise aus drei Platten die in untenstehenden Tabellen angeführten Werthe der verschiedenen Beobachtungsgrössen.

Die erste Columne gibt die Bezeichnung der Linie, die zweite den dazu gefundenen Abstand a auf der Platte, die dritte den entsprechenden Winkel α, die vierte schliesslich die Ablenkung δ selbst, indem die Grössen α der dritten Columne entsprechend ihrem Vorzeichen, d. h. ihrer Lage zum Fadenbild, zu dem Ablenkungswinkel δ_0 des Fernrohrs bei der betreffenden Aufnahme addirt wurden. Für die Platten III und IV war dieser Ablenkungswinkel gefunden als $\delta_0 = 21^\circ\,26'\,40''$, für Platte I als $\delta_0 = 20^\circ\,26'\,40''$.

Platte I.

Cd	x = 246 mm $\delta_0 = 20^\circ\,26'\,40''$		
	a_{I} mm	α	$\delta = \delta_0 + \alpha$
1 a	− 1,927	− 26′ 57″	19° 59′ 43″
1 b	− 1,495	− 20 52	20 5 48
1 c	− 1,285	− 17 53	20 8 47
	Faden	0° 0 0	
2 a	1,700	23 48	20 50 28
2 b	2,366	33 1	20 59 41
2 c	2,690	37 36	21 4 16
3 a	3,508	49 5	21 15 45
3 b	4,367	1 1	21 27 40
3 c	4,755	1 6 21	21 33 1
4 a	5,580	1 17 56	21 44 36
4 b	6,516	1 31	21 57 40
4 c	6,972	1 37 23	22 4 3

Platten III und IV.

Cd	$x = 246$ mm $\delta_0 = 21^\circ 26' 40''$		
	a_{III} u. a_{IV} mm	α	$\delta = \delta_0 + \alpha$
1 a	− 6,223	$-1^\circ 26' 54''$	$19^\circ 59' 46''$
1 b	− 5,790	−1 20 52	20 5 48
1 c	− 5,582	−1 17 57	20 8 43
2 a	− 2,601	− 36 20	20 50 20
2 b	− 1,931	− 27 1	20 59 39
2 c	− 1,606	— 22 27	21 4 13
3 a	− 0,787	— 10 54	21 15 46
	Faden	0 0 0	
3 b	0,067	52	21 27 32
3 c	0,460	6 22	21 33 2
4 a	1,282	17 50	21 44 30
4 b	2,221	31	21 57 40
4 c	2,672	37 20	22 4 0

Die Uebereinstimmung der Ablenkungswinkel bei beiden Bestimmungen dürfte auch hohen Ansprüchen gerecht werden.

5. *Beobachtungstabellen sämmtlicher untersuchter Substanzen.*

Zur Untersuchung kamen im ganzen 20 Substanzen, Krystalle, Gläser und Flüssigkeiten in folgender Auswahl:

I. Von Krystallen: Quarz und Flussspath.

II. Von Gläsern aus dem glastechnischen Laboratorium von Schott in Jena 13 Sorten:

1. S. 204. Borat-Crown.
2. O. 1151. Silicat-Crown mit hoher Dispersion.
3. O. 1092. Leichtes Baryt-Crown.
4. S. 179. Mittleres Phosphat-Crown.
5. O. 1143. Schweres Baryt-Crown.
6. O. 451. Gewöhnliches Leichtflint.
7. O. 469. Schweres Silicat-Flint.
8. O. 500. Schwereres Silicat-Flint.
9. S. 163. Schwerstes Silicat-Flint.
10. O. 1398. Alkalihaltiges Baryt-Blei-Glas mit einem Kieselsäuregehalt von etwa 50 Proc.
11. O. 1250. Natronglas mit mässigem Bleigehalt.
12. O. 1230. Schweres Baryt-Crownglas.
13. O. 1442. Sehr schweres Baryt-Crownglas.

Digitized by Google

III. von Flüssigkeiten:

1. Wasser.
2. Benzol.
3. Xylol.
4. Schwefelkohlenstoff.
5. α-Monobromnaphthalin.

Um eine vollständige Uebersicht zu geben, sind auch die Werthe für das Ultrarothe nach Hrn. Rubens angegeben; und zwar habe ich, um das gesammte Beobachtungsmaterial übersichtlich zusammenstellen zu können, auch die Rubens'schen Beobachtungen durch graphische Interpolation durchgehend auf dieselben Wellenlängen reducirt.

Die Rubens'schen Curven schliessen an die meinigen meist recht gut an. Wo Unstetigkeit des Ueberganges auftritt, gehen jedenfalls die Richtungen beider Curven stetig ineinander über, d. h. die eine Curve erscheint gegen die andere um einen constanten kleinen Betrag verschoben. Diese constante Verschiebung erklärt sich ungezwungen aus einer wohl unerlässlichen geringen Verschiedenheit des Prismenmaterials bei beiden Beobachtungen, sowie aus kleinen Beobachtungsfehlern. Denn die Rubens'sche Methode konnte sich naturgemäss nicht die Genauigkeit bei der Bestimmung der absolnten Werthe der Brechungsexponenten zur Aufgabe machen, wie sie mit Hülfe von Spectrallinien zu erzielen war.

Die erste Columne der Tabellen enthält das Kennzeichen der Linie, die zweite den Brechungsexponenten n, die dritte die Wellenlänge λ.

I. Krystalle.

1. Quarz. (Ordinärer Strahl.)

Kleinste erreichte Wellenlänge; Zn 0,2024 μ.

Anzahl der benutzten Platten: 8.

Curve: $n = f(\lambda)$. (Vgl. Tafel.)

Die Curve berührt mit vorzüglicher Stetigkeit alle Beobachtungspunkte.

Linie	n	λ	Linie	n	λ
Nach Rubens	1,5160	2,348 μ	Zn	1,56224	0,3683 μ
	1,5216	1,957 „	„	1,56881	0,3345 „
	1,5257	1,679 „	„	1,57595	0,3072 „
	1,5287	1,468 „	„	1,58544	0,2801 „
	1,5310	1,305 „	„	1,59067	0,2684 „
	1,5325	1,174 „	„	1,59454	0,2608 „
	1,5342	1,067 „	„	1,59820	0.2542 „
	1,5353	0,979 „	„	1,59981	0,2516 „
	1,5364	0,904 „	„	1,60461	0,2439 „
	1,5376	0,839 „	„	1,60804	0,2393 „
			„	1,62496	0,2193 „
K_α	1,53897	0,768 μ	„	1,63561	0,2098 „
C	1,54181	0,6563 „	„	1,64105	0,2061 „
D	1,54416	0,5892 „	„	1,64659	0,2024 „
Tl_α	1,54664	0,5349 „			
F	1,54958	0,4861 „			
H_γ	1,55390	0,4340 „			
K_β	1,55692	0,404 „			

Einen Vergleich dieser Werthe mit den von Sarasin mit Hülfe der Fluorescenz gefundenen gibt die folgende Tabelle, soweit sich die von Sarasin benutzten Linien in den Wellenlängenbestimmungen der Hrn. Kayser und Runge wiederfinden lassen.[1])

Spalte 1 enthält die Benennung der Linie, wie sie Mascart eingeführt hat, Spalte 2 ihre Wellenlänge nach Kayser und Runge, Spalte 3 ihren Brechungsexponenten nach Sarasin, Spalte 4 denselben nach der graphischen Interpolation aus meinen Beobachtungen, Spalte 5 endlich die Differenz beider.

Benennung	λ	n_1 Sarasin	n Simon	$n - n_1$ $\delta . 10^5$
Cd 9	0,3610	1,56348	1,56355	+ 7
„ 10	0,3466	1,56617	1,56635	+ 18
„ 11	0,3403	1,56744	1,56761	+ 17
„ 12	0,3252	1,57094	1,57100	+ 6
„ 18	0,2573	1,59624	1,59630	+ 6
„ 23	0,2312	1,61402	1,61410	+ 8
„ 25	0,2194	1,62502	1,62500	− 2
„ 26	0,2144	1,63040	1,63050	+ 10
Zn 27	0,2098	1,63569	1,63561	− 8
28	0,2061	1,64041 (?)	1,64105	+ 64
29	0,2024	1,64566	1,64569	+ 3

1) Sarasin, Compt. rend. **85.** p. 1230. 1877; Arch. des scienc. phys. **66.** p. 109. 1878; vgl. auch Ketteler, Wied. Ann. **30.** p. 310 ff.; Sarasin, Arch. des scienc. phys. (3) **10.** p. 303. 1883.

Digitized by Google

Abgesehen von 28 ist die Uebereinstimmung eine recht gute zu nennen. Die graphische Darstellung zeigt, dass der von mir beobachtete Werth n_{28} ganz unzweifelhaft auf meiner Curve $n=f(\lambda)$ liegt. Es scheint sich also in die Sarasin'sche Bestimmung ein Irrthum eingeschlichen zu haben.

2. Flussspath.

Kleinste erreichte Wellenlänge: Zn 0,2024 μ.

Anzahl der benutzten Platten: 8.

Curve: $n = f(\lambda)$. (Vgl. Tafel.)

Es wurden sowohl die Zn- wie die Cd-Linien benutzt und ergab sich auch hier eine Curve von vorzüglicher Stetigkeit durch alle Beobachtungspunkte.[1])

Linie	n	λ
K_α	1,43089	0,768 μ
C	1,43244	0,6563 „
D	1,43379	0,5892 „
Tl_α	1,43536	0,5349 „
Cd 1a	1,43614	0,5086 „
F	1,43698	0,4861 „
Cd 1b	1,43724	0,4800 „
Cd 1c	1,43782	0,4678 „
H_γ	1,43968	0,4340 „
Cd	1,44547	0,3630 μ
„	1,44708	0,3466 „
„	1,44785	0,3403 „
Zn	1,44868	0,3345 „

Linie	n	λ	Linie	n	λ
Cd	1,44988	0,3252 μ	Zn	1,46373	0,2608 μ
„	1,45173	0,3133 „	Cd	1,46450	0,2580 „
„	1,45265	0,3081 „	Zn	1,46572	0,2542 „
Zn	1,45282	0,3072 „	„	1,46748	0,2491 „
Cd	1,45447	0,2980 „	Cd	1,46805	0,2474 „
„	1,45653	0,2880 „	Zn	1,46961	0,2439 „
„	1,45791	0,2818 „	Cd	1,47432	0,2329 „
Zn	1,45846	0,2801 „	„	1,47879	0,2239 „
Cd	1,45927	0,2763 „	„	1,48444	0 2144 „
Zn	1,46150	0,2684 „	Zn	1,48735 (?)	0,2098 „
Cd	1,46157	0,2677 „	„	1,49031	0,2061 „
„	1,46274	0,2639 „	„	1,49332	0,2024 „

1) Die in der Originaldissertation hier mit aufgeführten infrarothen Brechungsexponenten nach Rubens u. Snow (Wied. Ann. 46. p. 540)

Vergleich der gefundenen Werthe mit den Sarasin'schen:

Benennung	λ	n_1 Sarasin	n Simou	$n - n_1$ $\delta . 10^5$
Cd 9	0,36106	1,44535	1,44549	+ 14
„ 10	0,34663	1,44697	1,44708	+ 11
„ 11	0,34037	1,44775	1,44785	+ 10
„ 12	0,32526	1,44987	1,44988	+ 1
„ 18	0,25731	1,46476	1,46473	− 3
„ 23	0,23129	1,47515	1,47500	− 17
„ 25	0,21946	1,48150	1,48140	− 10
„ 26	0,21444	1,48462	1,48449	− 13
„ 27	0,20988	1,48765	1,48735 (?)	− 30
„ 28	0,20610	1,49041	1,49031	− 10
„ 29	0,20241	1,49326	1,49332	+ 6

Mit Ausnahme von 27 ist auch hier die Uebereinstimmung eine recht befriedigende. Bei meiner Bestimmung des Index n_{27} scheint ein Fehler untergelaufen zu sein, da dieser Werth aus dem stetigen Verlauf der Curve herausfällt. Dadurch würde die unverhältnissmässig grosse Abweichung von dem Sarasin'schen Werthe seine Erklärung finden.

II. Gläser.

Die Curven $n = f(\lambda)$ zu der Uebersichtstabelle vgl. Tafel. Die hierher gehörige Tabelle befindet sich auf nächster Seite.

III. Flüssigkeiten.

Zur Untersuchung der Flüssigkeiten diente mir ein Flüssigkeitsprisma, dessen Kern aus mattgeschliffenem schwarzen Glase bestand, während seine Verschlussflächen aus zwei aufgekitteten planparallelen Flussspathplatten bestanden. Die Durchbohrung hatte einen Durchmesser von 15 mm. Das Prisma war nach meinen Angaben in der Werkstätte von Carl Zeiss in Jena in tadelloser Ausführung hergestellt.

Die Temperaturen wurden durch Eintauchen eines feinen Thermometers in die Einfüllöffnung des Prismas bestimmt. Das benutzte Thermometer war mit Hülfe einiger Normalinstrumente für das beuutzte Intervall calibrirt. Die angegebenen Temperaturen sind die Mittel aus den vor und nach jeder Aufnahme beobachteten Werthen.

habe ich auf Wunsch des Hrn. Rubens weggelassen, weil er die Dispersion des Flussspathes im infrarothen Gebiete neuerdings genauer wie dort untersucht habe und demnächst zu veröffentlichen gedenke.

	λ	S. 204	O. 1151	O. 1092	S. 179	O. 1148	O. 451	O. 469	O. 500	S. 163	O. 1442	O. 1398	O. 1250	O. 1280
Nach Rubens	2,4	—	—	—	—	—	1,5440	1,6131	—	1,8286	Nicht untersucht.			
	2,2	—	—	1,4943	—	—	1,5463	1,6150	1,7082	1,8310				
	2,0	1,4845	1,4973	1,4967	1,5390	1,5515	1,5487	1,6171	1,7104	1,8316				
	1,8	1,4884	1,4999	1,4988	1,5424	1,5541	1,5512	1,6193	1,7127	1,8364				
	1,6	1,4919	1,5024	1,5008	1,3452	1,5565	1,5535	1,6217	1,7151	1,8396				
	1,4	1,4950	1,5048	1,5027	1,5476	1,5588	1,5559	1,6246	1,7180	1,8433				
	1,2	1,4979	1,5069	1,5048	1,5497	1,5611	1,5585	1,6277	1,7215	1,8481				
	1,0	1,5009	1,5096	1,5071	1,5522	1,5637	1,5615	1,6315	1,7264	1,8541				
	0,8	1,5044	1,5131	1,5103	1,5555	1,5673	1,5659	1,6373	1,7339	1,8650				
K_a	0,768	1,50426	1,51368	1,51143	1,55651	1,56782	1,56669	1,63820	1,73530	1,86702	1,60277	1,57508	1,51410	1,56731
C	0,6563	1,50742	1,51712	1,51446	1,55957	1,57120	1,57119	1,64440	1,74368	1,87893	1,60644	1,57934	1,51742	1,57073
D	0,5892	1,51007	1,52002	1,51698	1,56207	1,57422	1,57524	1,64985	1,75130	1,88995	1,60956	1,58282	1,52046	1,57363
Tl_a	0,5349	1,51287	1,52327	1,51971	1,56476	1,57746	1,57973	1,65601	1,75995	1,90262	1,61292	1,58689	1,52363	1,57687
Cd 1a	0,5086	1,51447	1,52525	1,52132	1,56643	1,57938	1,58247	1,65979	1,76539	—	1,61504	1,58941	1,52567	1,57883
F	0,4861	1,51610	1,52715	1,52299	1,56794	1,58126	1,58515	1,66367	1,77091	1,91890	1,61706	1,59178	1,52752	1,58079
Cd 1b	0,4800	1,51662	1,52782	1,52354	1,56847	1,58188	1,58594	1,66482	1,77256	—	1,61770	1,59257	1,52824	1,58132
Cd 1c	0,4678	1,51769	1,52903	1,52451	1,56949	1,58306	1,58772	1,66725	1,77609	—	1,61891	1,59419	1,52946	1,58253
H_γ	0,4340	1,52092	1,53312	1,52788	1,57273	1,58710	1,59355	1,67561	1,78800	1,94493	1,62320	1,59920	1,50341	1,58651
Cd	0,3610	1,53195	1,54664	1,53897	1,58330	1,60022	1,61388	1,70536	1,83263	—	1,63683	1,61691	1,54726	1,59951
„	0,3466	1,53509	1,55068	1,54215	1,58632	1,60399	1,62008	1,71485	1,84731	—	1,64077	1,62228	1,55132	1,60326
„	0,3403	1,53660	1,55262	1,54369	1,58776	1,60583	1,63320	1,71968	1,85487	—	1,64271	1,62492	1,55330	1,60510
„	0,3261	1,54046	1,55770	1,54755	1,59138	1,61045	1,63134	1,73245	—	—	1,64754	1,63166	1,55838	1,60973
„	0,3133	1,54444	1,56307	1,55159	—	1,61525	1,64024	—	—	—	1,65254	1,63908	1,56381	1,61446
„	0,3081	1,54625	1,56558	1,55343	—	1,61744	1,64453	—	—	—	—	1,64258	1,56632	1,61664
„	0,2980	1,55005	1,57093	1,55723	—	1,62213	1,65397	—	—	—	—	—	1,57176	1,62122
„	0,2880	1,55437	—	1,56161	—	1,62742	—	—	—	—	—	—	—	1,62642
„	0,2837	1,55648	—	1,56372	—	1,52997	—	—	—	—	—	—	—	1,62893
„	0,2763	1,56027	—	1,56759	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

	λ	n				
		Wasser	Benzol	Xylol	Schwefelkohlenstoff	α-Monobromnaphtalin
Temperatur		21,7°	20,2°	19,7°	15°	20,6°
Nach Rubens	2,0	—	—	—	1,5872	Nicht beobachtet
	1,8	—	1,4833	1,4601	1,6884	
	1,6	—	1,4840	1,4768	1,5900	
	1,4	—	1,4851	1,4779	1,5922	
	1,2	1,3219	1,4868	1,4795	1,5953	
	1,0	1,3249	1,4894	1,4824	1,6001	
	0,8	1,3283	1,4942	1,4861	1,6085	
K_α	0,768	1,32881	1,49066	1,48596	—	1,62961
C	0,6563	1,33094	1,49592	1,49083	1,6217	1,64366
D	0,5892	1,33292	1,50054	1,49499	1,6307	1,65762
Tl_α	0,5349	1,33482	1,50596	1,49992	—	1,66796
Cd 1 a	0,5086	1,33593	1,50941	1,50298	—	—
F	0,4861	1,33698	1,51245	1,50594	1,6550	1,68142
Cd 1 b	0,4800	1,33737	1,51372	1,50694	—	—
Cd 1 a	0,4678	1,33801	1,51584	1,50888	—	—
H_γ	0,4340	1,34031	1,52287	1,51536	1,6784	1,70371
Cd	0,3610	1,34733	1,54845	1,53905	—	1,76927
„	0,3466	1,34940	1,55639	1,54641	—	—
„	0,3403	1,35036	1,56029	1,55010	—	—
„	0,3261	1,35285	1,57054	1,55958	—	—
„	0,3133	1,35544	1,58161	1,57013	—	—
„	0,3081	1,35659	1,58683	1,57510	—	—
„	0,2980	1,35907	1,59829	1,58610	—	—
„	0,2880	1,36184	1,61201	—	—	—
„	0,2837	1,36315	1,61900	—	—	—
„	0,2763	1,36556	1,62503	—	—	—
„	0,2677	1,36877	—	—	—	—
„	0,2639	1,37033	—	—	—	—
„	0,2580	1,37293	—	—	—	—
„	0,2329	1,37802	—	—	—	—
„	0,2312	1,38741	—	—	—	—
„	0,2239	1,39213	—	—	—	—

6. *Reduction der Indices auf den luftleeren Raum.* Die oben gegebenen Werthe der Brechungsexponenten beziehen sich auf das Medium, in welchem sie beobachtet sind, also auf atmosphärische Luft von Zimmertemperatur und ca. 760 mm Quecksilberdruck. Um sie auf den luftleeren Raum zu reduciren, müsste man sie noch mit den entsprechenden Brechungsexponenten für Luft im Vacuum multipliciren. Nach den neuerdings veröffentlichten Untersuchungen der Hrn. Kayser

Digitized by Google

und Runge[1]) würde so die Dispersion der Luft eine Correction bedingen, die bei meinen Werthen zwischen 3 und 5 Einheiten der vierten Stelle liegt. Sie darf also durchaus nicht ausser Acht gelassen werden, wenn man die Indices der untersuchten Substanzen aufs Vacuum beziehen will. Ich gebe daher unten eine Correctionstabelle, welche ich nach den Bestimmungen der Hrn. Kayser und Runge berechnet habe. Sie ermöglicht ohne weiteres für jede Wellenlänge und jeden Index meiner Beobachtungstabellen die nöthige additive Correction abzulesen. Die Berechnung ist nach den von den Hrn. Kayser und Runge für Luft von 16° und 760 mm Barometerstand angegebenen Werthen gemacht, kommt also den wirklichen Verhältnissen bei meinen Beobachtungen hinreichend nahe.

Die erste Spalte zeigt die Wellenlänge, die zweite dazu den graphisch interpolirten Werth von $(n-1)10^7$ für Luft (von 16° C. und 760 mm Quecksilberdruck) im Vacuum. Die weiteren Columnen geben zu jedem an ihrer Spitze verzeichneten Werth eines Brechungsexponenten meiner Beobachtungstabellen die Correction $d.10^6$, die hinzuzufügen ist, um meine Werthe auf den luftleeren Raum zu reduciren.

λ	$(n-1)10^7$	1,30	1,40	1,50	1,60	1,70	1,80
0,60 μ	2755	35,8	38,5	41,4	44,2	46,7	49,7
0,50 „	2774	36,0	36,0	41,7	44,5	47,1	50,0
0.40 „	2809	36,5	36,5	42,2	45,0	47,7	50,6
0.35 „	2842	36,9	36,9	42,7	45,6	48,3	51,3
0,30 „	2895	37,6	40,4	43,5	46,3	49,1	52,2
0,25 „	2995	38,9	41,8	45,0	48,0	50,8	54,0
0,23 „	3060	39,7	42,7	46,0	49,0	51,8	55,1

7. *Schluss.* Die Resultate lassen erkennen, dass die untersuchten Substanzen bezüglich ihrer Dispersion ganz den Charakter zeigen, wie er durch die Dispersionsformeln von Briot, Cauchy und Ketteler vorgezeichnet ist. Es ist daher anzunehmen, dass sich durch geeignete Wahl der Constanten die genannten Dispersionsformeln mit dem nunmehr vorhandenen ausgedehnten Beobachtungsmaterial werden verificiren lassen.

1) Kayser u. Runge, „Die Dispersion der Luft". Anhang zu den Abh. der Berl. Akad. 1893. p. 28.

Zu einer solchen Verification, welche aus dem Rahmen dieser Untersuchungen herausfällt, sind, wie mir bekannt ist, Arbeiten eingeleitet.

Bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit hat mich Hr. Dr. Arons und besonders Hr. Dr. Rubens durch bereitwilligste Unterstützung mit Rath und That zu Dank verpflichtet.

11. *Ueber die Brechungsexponenten von wässerigen Cadmiumsalzlösungen; von R. De Muynck.*

Die bekannte Annahme von Hittorf[1]), dass in den concentriten wässerigen und alkoholischen Lösungen von $CdCl_2$ und CdJ_2 Doppel- oder Tripelmolecülen bestehen, deren Ionen Cd und CdJ_4, resp. Cd und $CdCl_4$ sind, hat mich veranlasst die Brechungsexponenten mehrerer Cadmiumsalzlösungen zu untersuchen, da es a priori nicht unwahrscheinlich schien, auch in den optischen Eigenschaften dieser Lösungen den Einfluss ihres Molecularzustandes nachweisen zu können.

Es wurde das Refractometer für Chemiker von Pulfrich benutzt[2]). Der Brechungsexponent N des Glases wurde mittelst des Spectrometers an einem aus demselben Glase wie der Würfel geschliffenen Prisma bestimmt. Es wurde gefunden

$$N = 1{,}614075 \pm 0{,}000098.$$

Mittelst dieses Werthes wurden die Brechungsexponenten der Lösungen berechnet.

Sämmtliche unten angegebene Resultate sind auf 15° C. bezogen und wurden mittelst Interpolation aus zwei Reihen von Messungen unter und über 15°, in einem nicht geheizten und einem auf constante Temperatur geheizten Zimmer erhalten. Während der letzten Messungen ($CdSO_4$ und CdN_2O_6) sank die Temperatur des Zimmers nicht mehr unter 15° C. Deshalb wurden die für CdN_2O_6 und $CdSO_4$ angegebenen Werthe mittelst Extrapolation ermittelt. Die Lösungen wurden nicht im Apparate selbst erhitzt, weil bei directer Heizung in den Temperturbestimmungen unvermeidliche Fehler von mehreren Graden eintreten, wie Brühl[3]) gezeigt hat.

Die Lösungen sämmtlicher Salze wurden dargestellt, indem eine concentrirte Lösung allmählich durch Zusatz von gewogenen Mengen Wasser verdünnt wurde. Die Concen-

1) Hittorf, Pogg. Ann. **106.** p. 551. 1859.

2) Das Totalreflectometer und das Refractometer für Chemiker von C. Pulfrich, Leipzig, 1890.

3) Brühl, Ber. der Deutsch. Chem. Gesellsch. **24.** p. 286.

tration jener Ausgangslösung wurde auf verschiedene Weise ermittelt. Von CdJ_2 und $CdCl_2$ wurde eine trockene Menge Salz direct abgewogen; die $CdBr_2$ und $CdSO_4$-Lösungen wurden abgedampft; das CdN_2O_6 wurde in Sulfat umgewandelt und dieses abgedampft. Die Concentration der ZnJ_2-Lösung, die auch untersucht wurde, wurde aus den gemessenen specifischen Gewichten berechnet.

Von sämmtlichen Lösungen wurde auch die Dichte bestimmt und verglichen mit den aus der Concentration und den Dichtebestimmungen von Grotrian[1]) durch Interpolation erhaltenen Werthen. Die Uebereinstimmung erwies sich als befriedigend.

Die Nulleinstellung des Apparates wurde indirect controlirt, indem der Brechungsexponent einer bekannten Flüssigkeit gemessen wurde. Destillirtes Wasser gab hier kein befriedigendes Resultat; mehrere NaCl-Lösungen dagegen ergaben mit genügender Annäherung die von Schütt[2]) so genau festgestellten Werthe. Dass die Nulleinstellung während der Dauer der Messungen sich nicht änderte, wurde controlirt, indem öfters, gewöhnlich jeden Tag, eine wohlbekannte NaCl-Lösung gemessen wurde.

Der Fehler von 0.000098 im Werthe von N gibt für den Brechungsexponenten n der Lösung einen entsprechenden Fehler von

0,000111 bei einem Winkel von 51°,
0,000118 „ „ „ „ 65°.

Einem Ablesungsfehler von 30″ entspricht für n ein Fehler von

0,0000502 bei einem Winkel von 51°,
0,0000419 „ „ „ „ 65°.

Somit ist der Gesammtfehler im Maximum:

0,000160

Die folgende Tabelle enthält die beobachteten Resultate. Darin bedeutet p die Anzahl Gewichtstheile trockenes Salz in 100 Gewichtstheilen der Lösung; a die Anzahl Grammmolecüle enthalten in 100 Gewichtstheilen Lösung; die gemessene Dichte der Lösung bei 18° C., bezogen auf Wasser

1) Grotian, Wied. Ann. 18. p. 190. 1883.
2) Schütt, Zeitschr. f. physikal. Chemie. 5. p. 349. 1890.

Digitized by Google

von 4° C.; n ist der Brechungsexponent der Lösung für die D Linie bei 15° C., gegen Luft von derselben Temperatur.

$\frac{1}{2}\,CdJ_2$

p	a	d	n
39,959	0,218	—	1,41332
35,482	0,194	—	1,40085
31,123	0,170	1,338	1,38999
24,221	0,132	—	1,37449
18,728	0,102	—	1,36370
13,677	0,075	1,125	1,35474
12,723	0,070	—	1,35329
9,559	0,052	1,086	1,34801
3,379	0,018	—	1,33885
3,253	0,017	—	1,33871
3,095	0,016	—	1,33822

$\frac{1}{2}\,CdBr_2$

41,961	0,308	—	1,41386
33,289	0,245	1,384	1,39215
23,973	0,175	1,252	1,37180
20,552	0,151	1,209	1,36555
11,983	0,088	1,112	1,35125
6,543	0,048	1,106	1,34309
3,734	0,027	1,030	1,33916
1,927	0,014	1,017	1,33665

$\frac{1}{2}\,CdCl_2$

57,524	0,629	1,852	1,47314
41,547	0,454	1,515	1,41950
29,977	0,329	1,330	1,38938
21,431	0,240	1,210	1,37127
14,761	0,159	1,142	1,35835

$\frac{1}{2}\,CdN_2O_6$

p	a	d	n bei 15° C.	n bei 20° C.
54,027	0,457	1,711	1,42920	1,42857
43,716	0,370	1,515	1,40453	1,40393
30,879	0,261	1,321	1,37904	1,37835
21,353	0,181	1,204	1,36323	1,36256
14,899	0,126	1,134	1,35386	1,35303
8,683	0,073	1,074	1,34518	1,34451

$\frac{1}{2}\,CdSO_4$

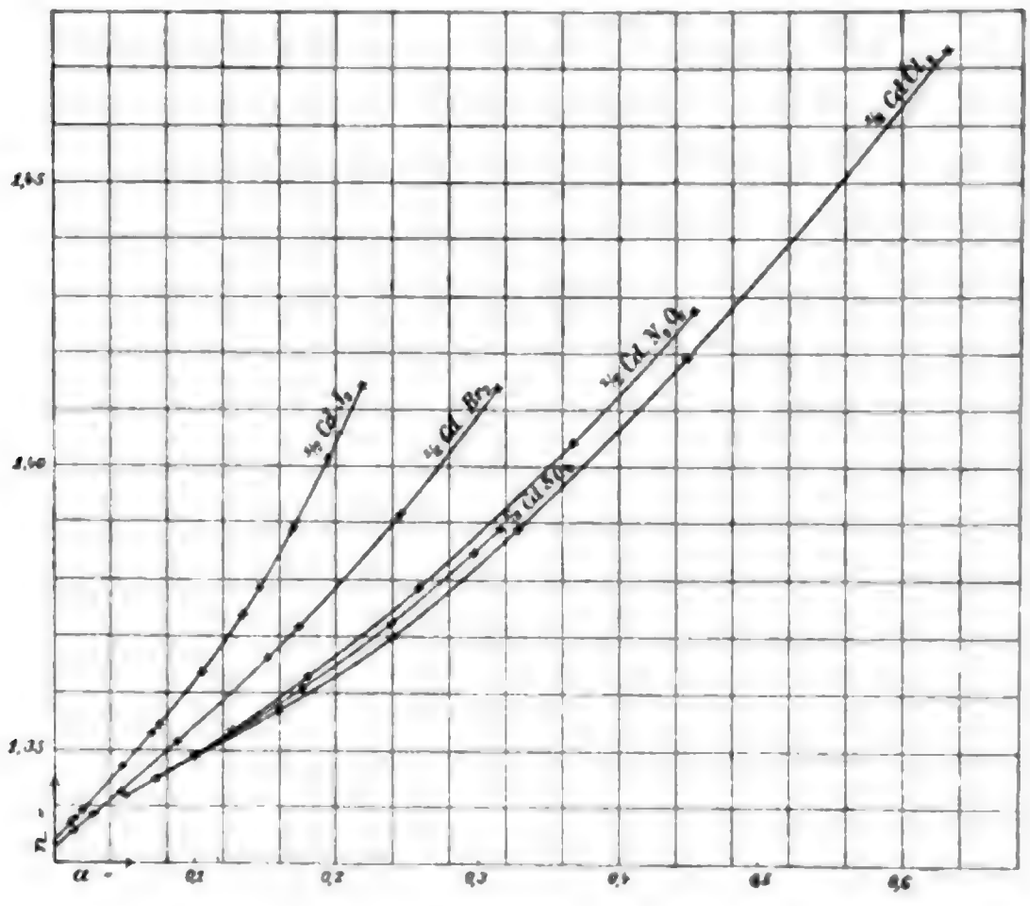
—	0,319 [1])	1,429	1,38947	—
—	0,303 [1])	1,401	1,38626	—
25,121	0,241	1,297	1,37345	1,37277
18,172	0,174	1,200	1,36149	1,36081
9,942	0,095	1,101	1,34811	1,34743
5,639	0,054	1,055	1,34223	1,36155

1) Aus dem specifischen Gewicht berechnet.

Digitized by Google

p	a	d bei 19,5° C.	n bei 20° C.
74,50	0,468	2,338	1,56805
54,93	0,342	1,739	1,46590
46,83	0,294	1,593	1,44115
29,07	0,183	1,345	1,39922
13,17	0,083	1,120	1,35690

Nebenstehende Figur gibt die entsprechenden Curven an für die a als Obscisse, n als Ordinate eingetragen wurde.



Die für n gefundenen Werthe stimmen mit den einzelnen Beobachtungen von Bender[1]), nur die $Cd\text{-}Br_2$-Lösung zeigt eine Abweichung. Die von Kremers[2]) für einige Cadmiumsalze construirten Curven verlaufen ähnlich wie die meinigen, falls man die Kremers'schen Procente in die meinigen umrechnet.

Ein Blick auf die Figur zeigt, dass die Refractionscurven ganz regelmässig verlaufen. Eine weitere Untersuchung der Resultate, eine sorgfältig angestellte Vergleichung meiner

1) Bender, Wied. Ann. **39.** p. 89. 1890.
2) Kremers, Pogg. Ann. **106.** p. 586. 1859.

Digitized by Google

Werthe mit den Brechungsexponenten des ZnJ_2 und ähnlicher Salze, die Anwendung der Pulfrich'schen Formel [1]), haben sich ebensowenig fruchtbar erwiesen: es liessen sich in den Brechungsverhältnissen aller dieser Salze keine Anomadien, ähnlich den von Hittorf an der Ueberführungszahl gefundenen nachweisen.

Ich habe die obigen Resultate noch in zwei anderen Richtungen zu verwerthen gesucht.

B. Walter [2]) findet, dass die „Molecularrefraction", d. h. die Vergrösserung des Brechungsexponenten des Wassers durch ein Grammolecül Salz in 1000 g Lösung, für gewisse Reihen von Salzen annähernd den Werth 0,01 resp. 0,02, 0,03 hat, so dass sich drei Reihen aufstellen lassen von Salzen mit einfacher, mit doppelter und mit dreifacher „Molecularrefraktion". Aus meinen Werthen geht hervor, dass $CdCl_2$, CdN_2O_6 und $CdSO_4$ annährend die dreifache Molecularrefraction zeigen, während $CdBr_2$ und CdJ_2 einen Werth von 0,0405 resp. 0,0568 ergeben. Es zeigt sich auch, dass die Molecularrefraction nicht constant ist für dasselbe Salz, sondern mit abnehmender Concentration allmählich kleiner wird, wie auch Walter für das $CuCl_2$ gefunden hat. [3])

Endlich habe ich an meinen Resultaten das Bender'sche Gesetz der Module [4]) geprüft; dabei ergab sich aus meinen Werthen im grossen und ganzen eine gewisse Bestätigung dieses Gesetzes, jedoch fand sich für den Modul des Cadmiums (*D*-Linie) der Werth um wenige Einheiten grösser als der, welchen die Zahlen von Bender erwarten liessen.

Leipzig, Physikalischs Institut d. Universität, Juli 1894.

1) Pulfrich, Ztschr. für physik. Chemie **4.** p. 561. 1889.
2) Walter, Wied. Ann. **38.** p. 107. 1889.
3) Walter, l. c. p. 116.
4) Bender, Wied. Ann. **39.** p. 89. 1890.

12. *Zur Lehre von der Quellung; von Eduard Riecke.*

(Aus den Nachrichten der Kgl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen. 1894. Nr. 1.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 13. Januar 1894.)

Um aus chemischer Energie mechanische Arbeit zu gewinnen, verwendet die Technik vor Allem zwei Maschinen, welche auf wesentlich verschiedenen Principien beruhen, die Dampfmaschine und den Gasmotor. Bei der Dampfmaschine dient der in einem labilen chemischen Systeme vorhandene Vorrath von Energie zur Herstellung einer Wärmequelle von thunlichst hoher, constanter Temperatur. Die Umwandlung der Wärme in Arbeit geschieht durch einen Kreisprocess, der zwischen jener Wärmequelle und einem Reservoir von constanter und möglichst niedriger Temperatur sich abspielt. Bei der Gasmaschine haben wir auf der einen Seite ein Reservoir, welches mit dem explosibelen Gasgemisch gefüllt ist, auf der anderen den Luftraum. Wir schliessen zuerst den Cylinder der Maschine ab gegen den Luftraum und verbinden ihn mit dem Gasraum; wenn wir dann den in dem Cylinder beweglichen Kolben etwas zurückziehen, so tritt eine bestimmte Menge des explosibelen Gases in den Raum unter dem Kolben ein; ist der Druck auf beiden Seiten gleich, so geschieht das ohne Arbeit. Nun stellen wir den Kolben fest und, während der Cylinder gegen Wärmeverlust geschützt wird, bringen wir das Gemisch zur Explosion, wobei die chemische Energie sich in Wärme verwandelt; lösen wir den Kolben, so dehnt sich dass heisse Gas aus; es wird Arbeit geleistet, während gleichzeitig Abkühlung eintritt; der in Arbeit verwandelte Theil der Explosionswärme ist um so grösser, je besser der Cylinder gegen Wärmeabgabe geschützt, je niedriger die schliesslich erreichte Temperatur ist. Lässt man die Abkühlung so weit gehen, dass der Druck in dem Cylinder gleich dem Luftdruck wird, so kann man den Cylinder mit dem Luftraum verbinden und den Kolben zurückschieben, ohne Arbeit zu leisten;

das Product der Explosion wird sammt der in ihm noch vorhandenen Wärmeenergie in die Luft hinausgetrieben und der Cylinder ist zur Aufnahme einer weiteren Gasmenge bereit. Mit dieser kann der geschilderte Vorgang wiederholt und so durch Verbrauch von immer neuen Gasmengen immer neue Arbeit gewonnen werden.

Darüber, dass auch der Muskel eine Maschine ist, in welcher chemische Energie in mechanische verwandelt werden kann, besteht keine Meinungsverschiedenheit; die Frage ist nur, auf welchem Wege die Verwandlung erreicht wird. Findet der Muskel sein Analogon in der Dampfmaschine oder dem Gasmotor oder stellt er einen neuen von beiden verschiedenen Typus dar? Mit Bezug hierauf kann man an die Möglichkeit denken, dass chemische Energie in electrische und diese erst in mechanische verwandelt wird oder endlich an eine unmittelbare Verwandlung von chemischer Energie in mechanische. Eine solche findet allerdings in der unorganischen Natur, soweit unsere Erfahrung reicht, nicht statt; es könnte aber die charakteristische Eigenschaft der organisirten Materie darin gefunden werden, dass sie eine directe Erzeugung von mechanischer Arbeit aus chemischer Energie gestattet. In der That entsprechen die für die Erscheinungen der Muskelcontraction aufgestellten Theorien den im Vorhergehenden enthaltenen Möglichkeiten, wenn auch ohne sie zu erschöpfen. Nach Engelmann's Quellungstheorie ist der Muskel ein Analogon der Dampfmaschine. Die Theorie Müller's schaltet zwischen chemische Energie und mechanische Arbeit als Zwischenglieder Wärmeenergie, und electrische Energie ein. Nach Fick würde der Muskel einen von unseren Maschinen wesentlich verschiedenen Mechanismus darstellen mit directer Verwandlung von chemischer in mechanische Energie.

In einem Aufsatze, welchen ich vor einem Jahre der Königl. Gesellschaft vorgelegt habe, wurde der Versuch gemacht, die Theorie der Muskelcontraction von einem allgemeineren Standpunkte aus zu behandeln. Der Muskel wird in demselben als ein thermodynamisches System betrachtet, d. h. es wird vorausgesetzt, dass, welches immer seine Structur sein mag, seine physikalischen Erscheinungen den allgemeinen Gesetzen der Mechanik und der mechanischen Wärmetheorie

unterworfen sind. Dieses thermodynamische System wird dann so zu bestimmen sein, dass es die Erscheinungen der Muskelcontraction in möglichst einfacher Weise darstellt. Nun kann man thermodynamische Systeme zunächst eintheilen nach ihrer Stufe, d. h. nach der Anzahl der wesentlich verschiedenen Parameter, welche zu dem Aufbau der Energie beitragen, der Zahl der verschiedenen Erscheinungen, welche durch das Princip der Energie mit einander verbunden sind. Ist es ferner möglich, die Energie des Systems nach einem ihrer Parameter in eine Potenzreihe zu entwickeln, so wird seine Ordnung mit Bezug auf jene durch die höchste in der Entwickelung auftretende Potenz bestimmt. Bezeichnen wir ein System mit zwei von einander unabhängigen Parametern als eines von der ersten Stufe, so ist das früher für den Muskel angenommene eines von der dritten. Von den Parametern sind zwei, Spannung und Temperatur, durch die Verhältnisse unmittelbar gegeben. Die Natur der beiden anderen habe ich unbestimmt gelassen; ich habe nur die Voraussetzung gemacht, dass das System mit Bezug auf den einen, die tonische Kraft, von der dritten, mit Bezug auf den anderen, den Quellungsdruck, von der zweiten Ordnung sei. Ich bin zu diesem Ansatz ursprünglich durch Müller's Theorie geführt worden, indem ich sie von speciellen, wahrscheinlich unhaltbaren Voraussetzungen befreite. Man kann jenen Ansatz aber auch zu den Theorien von Fick und Engelmann in Beziehung setzen. Was ich als tonische Kraft bezeichnet habe, kann identisch sein mit jener ponderomotorischen Wirkung, die Fick unmittelbar aus der chemischen Anziehung hervorgehen lässt. Wenn man den von mir eingeführten Quellungsgrad und Quellungsdruck wörtlich in diesem Sinne versteht, so kommt man zu der Theorie Engelmann's. Mit Bezug hierauf ist aber noch zweierlei zu bemerken. Ich habe im Verlauf meiner früheren Arbeit darauf hingewiesen, dass für die ursprünglich als Quellungsdruck eingeführte Grösse auch eine andere Interpretation sich darbietet. Sie kann als der osmotische Druck der in Lösung befindlichen Molecüle gedeutet werden; thut man dies, so gelangt man zu einer neuen Theorie, in welcher als Analogon des Muskels der Gasmotor erscheinen würde. Der chemische Process würde eine Steigerung von osmotischem Druck und

Temperatur erzeugen, und bei sinkender Temperatur würde auf Kosten des Druckes Arbeit geleistet. Was zweitens die Theorie von Engelmann anbelangt, so sind zu einer vollständigeren Darstellung derselben die früher aufgestellten Gleichungen unzureichend. Wenn es sich um Quellung in irgend einem Systeme handelt, so muss dieses aus zwei Theilen bestehen, der quellungsfähigen Substanz und dem Mittel, aus dem die absorbirte Flüssigkeit stammt. Eine vollständige Theorie der Erscheinungen, insbesondere der sie begleitenden Wärmewirkungen, kann nur durch eine gesonderte Betrachtung jener beiden Theile begründet werden. In diesem Sinne bilden die nachfolgenden Untersuchungen eine Ergänzung der früheren. Die Theorie von Engelmann besitzt aber, ganz losgelöst aus ihrem biophysischen Zusammenhang, ein eigenthümliches Interesse. Sie ist verhältnissmässig einfach; der Muskel ist nach ihr ein System der zweiten Stufe; sie nimmt ihre Zuflucht nicht zu neuen und unbekannten Kräften, sondern stützt sich auf bekannte physikalische Vorgänge. Sie ist in der That nur eine specielle Anwendung der allgemeinen Theorie eines anisotropen, quellungsfähigen Körpers, der irgend welchen äusseren Kräften unterworfen ist. Diese Theorie nun ist es, mit welcher die folgenden Untersuchungen sich beschäftigen; ihr Charakter ist daher ein allgemeiner; es kann aber durch Specialisirung der Verhältnisse in jedem Augenblick die Anwendung auf das Engelmann'sche Muskelmodell gemacht werden.

Der erste Abschnitt enthält die Theorie der Quellung eines isotropen Körpers bei allseitig gleichem Druck. Im zweiten wird die Theorie des thermodynamischen Potentiales bei der Quellung eines beliebig deformirten Körpers entwickelt. Der dritte enthält die allgemeinen Beziehungen, welche für die Quellung eines elastischen Körpers bei homogener Deformation gelten. Der vierte Abschnitt bringt die Einführung einer specielleren Form des elastischen Potentiales unter der Voraussetzung der Anisotropie. Der fünfte behandelt die bei Zustandsänderungen des Systems ein- oder austretenden Wärmemengen; der sechste endlich die mit dem Engelmann'schen Muskelmodell auszuführenden Kreisprocesse. Ueber den allgemeinen Charakter der Theorie ist noch folgendes zu be-

merken. Sie stützt sich in ihrem einen Theile nur auf die allgemeinen Principien der mechanischen Wärmetheorie und führt in diesem zu Resultaten, denen eine allgemeine Gültigkeit zukommen muss. Sie benutzt aber andererseits eine specielle Form des elastischen Potentiales, von der vorauszusehen ist, dass sie bei den der Beobachtung unterworfenen Körpern höchstens eine erste Annäherung an die Wirklichkeit darstellt. So lange die wahre Natur der in Frage kommenden Funktionen unbekannt ist, kann eine genaue Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nicht erwartet werden. Aber selbst wenn alle Voraussetzungen für die Entwickelung einer strengen Theorie erfüllt wären, würde der Standpunkt des Physikers den Erscheinungen der Quellung und Muskelcontraction gegenüber etwa der sein, den der Electrotechniker einer Dynamomaschine gegenüber einnimmt. Die physikalischen Voraussetzungen für die Entwickelung einer strengen Theorie sind gegeben, aber die mathematischen Hülfsmittel versagen. Resultate, deren Entwickelung Sache der Theorie wäre, werden aus Beobachtungen abgeleitet, und aus ihrer Verbindung mit allgemeinen physikalischen Sätzen entsteht ein Bau, der zwar des einheitlichen Fundamentes entbehrt, der aber den Bedürfnissen der Praxis genügt.

I. Quellung eines Körpers in einem von Dampf erfüllten Raume.

Der quellungsfähige Körper befinde sich in einem Cylinder, welcher durch einen beweglichen Kolben abgeschlossen ist. Der freie Raum des Cylinders sei erfüllt von Wasserdampf in nicht gesättigtem Zustande. Das Volumen des freien Raumes sei v_1, der Druck des Wasserdampfes p, die Temperatur T; das Volumen des quellenden Körpers v_2, die Masse der quellenden Substanz M, die Masse des absorbirten Wasser m_2. Wir haben ein aus zwei Phasen bestehendes System vor uns; die eine wird gebildet von dem Wasserdampf, die andere von dem quellenden Körper; beide Phasen haben nur das Wasser als gemeinsame Componente. Die Energie der gasförmigen Phase ist eine homogene lineare Function von m_1, v_1, η_1, wenn wir durch η_1 ihre Entropie bezeichnen; die Energie der festen Phase eine homogene lineare Function von M, m_2, v_2, η_2.

Die Energie des Wasserdampfes lässt sich darstellen in der Form

$$(1) \qquad E_1 = \frac{m_1^k}{(k-1)\, v_1^{k-1}}\, e^{\eta_1 / m_1 c_v}.$$

wo $k = c_p / c_v$ das Verhältniss der specifischen Wärmen. Man erhält dann die weiteren Gleichungen:

$$(2) \qquad R\,T = \left(\frac{m_1}{v_1}\right)^{k-1} e^{\eta_1 / m_1 c_v}; \qquad \eta_1 = m_1\, c_v \log\left\{p \cdot \left(\frac{v_1}{m_1}\right)^k\right\}.$$

Für das Potential μ_1 ergiebt sich aus der Gleichung $\mu_1 = \partial E_1 / \partial m_1$:

$$(3) \qquad \left\{\begin{aligned} \mu_1 &= \mathfrak{A}\, T\{c_p - \eta_1 / m_1\} \\ &= \mathfrak{A}\, T\{c_p - (c_p - c_v)\log v_1 / m_1 - c_v \log R\,T\} \\ &= \mathfrak{A}\, T\{c_p + (c_p - c_v)\log p - c_p \log R\,T\} \\ &= \mathfrak{A}\, T\{c_p - c_p \log v_1 / m_1 - c_v \log p\} \end{aligned}\right.$$

woran sich die weiteren Gleichungen schliessen

$$(4) \qquad \eta_1 / m_1 = -(c_p - c_v)\log p + c_p \log R\,T$$

und

$$(4') \qquad \frac{\partial \mu_1}{\partial T} = -\mathfrak{A}\, \eta_1 / m_1.$$

Bei dem quellenden Körper gilt für den Zuwachs der Energie die Gleichung

$$(5) \qquad d E_2 = \mathfrak{A}\, T d\,\eta_2 - p\, d\, v_2 + \mu_2\, d\, m_2 + \mathrm{M}\, d\, M$$

wo M das Potential der festen quellungsfähigen Substanz bezeichnet; wir erhalten somit die vier Gleichungen

$$(5') \qquad \mathfrak{A}\, T = \frac{\partial E_2}{\partial \eta_2}, \quad -p = \frac{\partial E_2}{\partial v_2}, \quad \mu_2 = \frac{\partial E_2}{\partial m_2}, \quad \mathrm{M} = \frac{\partial E_2}{\partial M}$$

durch welche Temperatur, Druck und Potentiale als homogene Functionen nullter Ordnung in den Veränderlichen μ_2, v_2, m_2 und M dargestellt werden. Zu ihnen kommt noch hinzu die Bedingung, dass das Potential des dampfförmigen Wassers gleich sein soll dem Potential des absorbirten. Dieses letztere ergiebt sich zunächst in der Form

$$\mu_2 = \frac{\partial E_2}{\partial m_2} = f(\eta_2 / M,\ v_2 / M,\ m_2 / M).$$

Digitized by Google

Wir können mit Hülfe der Gleichungen (5′) η_2/M und v_2/M ausdrücken durch p, T und m_2/M und erhalten dann

$$\mu_2 = \varphi(p,\ T,\ m_2/M).$$

Die Gleichsetzung der Potentiale gibt dann:

$$\varphi(p,\ T,\ m_2/M) = \mathfrak{A}\, T\{c_p + (c_p - c_v)\log p - c_p \log R\, T\}$$

eine Gleichung aus welcher m_2/M als Function von p und T berechnet wnrden kann. Wir haben somit den Satz:

Der Quellungsgrad (m_2/M) eines in nicht gesättigtem Wasserdampf befindlichen Körpers ist eine Function des Druckes und der Tempenatur.

Experimentelle Prüfung.

Um für den vorstehenden Satz eine experimentelle Prüfung zu gewinnen, habe ich das Gewicht einer quellungsfähigen Substanz, einer Alge (chondrus crispus) während einer Reihe von Tagen bestimmt und gleichzeitig Temperatur und relative Feuchtigkeit der Luft beobachtet.

Aus vier Gruppen von Versuchen, von welchen die beiden ersten je 12, die beiden letzten je 20 einzelne Beobachtungen umfassen, und welche sich auf zwei verschiedene Proben der Substanz beziehen, konnten die folgenden Interpolationsformeln abgeleitet werden.

$$(7)\quad \begin{cases} m_2/M = 0{,}0255\,p - 0{,}000606\,p^2 - 0{,}000353\,p\,t \\ m_2/M = 0{,}0400\,p - 0{,}000293\,p^2 - 0{,}000114\,p\,t \\ m_2/M = 0{,}0227\,p - 0{,}000673\,p^2 - 0{,}000162\,p\,t \\ m_2/M = 0{,}0220\,p - 0{,}000546\,p^2 - 0{,}000208\,p\,t. \end{cases}$$

Die beiden ersten auf die eine Substanzprobe bezüglichen Formeln stimmen mit einander kaum mehr als in der Grössenordnung überein; auch finden zwischen den beobachteten und den auf Grund der vorstehenden Formeln berechneten Werthen erhebliche Abweichungen statt, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergiebt.

Die mangelhafte Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen dürfte ihren Grund zum Theil darin finden, dass die Substanz dem Wechsel der Temperatur und Feuchtigkeit nicht sofort folgt, zum Theil darin, dass die benutzte Interpolationsformel unzureichend ist.

p	t	m_2/M beob.	m_2/M ber.
3,8	23,0	0,079	0,058
8,4	19,8	0,103	0,125
14,6	25,6	0,120	0,111
17,6	23,7	0,153	0,146
3,8	23,0	0,086	0,062
6,4	25,7	0,093	0,091
12,0	17,7	0,145	0,141
17,6	23,0	0,150	0,132

Die vier ersten Reihen beziehen sich auf die erste, die vier letzten auf die zweite Substanzprobe: die zur Vergleichung der Beobachtung und Rechnung herausgegriffenen Werthe sind die nach den Werthen des Druckes oder der Temperatur extremen, sodass die Tabelle gleichzeitig eine Anschauung von den Intervallen der Zustandsgrössen gewährt, über welche die Beobachtungen sich erstreckten. Aus denselben ergeben sich die beiden Sätze:

Bei constanter Temperatur wächst der Quellungsgrad mit dem Druck erst schneller, dann langsamer. Bei constantem Druck sinkt der Quellungsgrad mit steigender Temperatur.

Das Potential der quellenden Substanz und die Quellungswärme.

Aus der Natur der homogenen Function folgt die Beziehung:

$$E_2 = \frac{\partial E_2}{\partial \eta_2}\eta_2 + \frac{\partial E_2}{\partial v_2}v_2 + \frac{\partial E_2}{\partial m_2}m_2 + \frac{\partial E_2}{\partial M}M. \tag{8}$$

oder

$$E_2 = \mathfrak{A}\,T\eta_2 - p\,v_2 + \mu_2\,m_2 + \mathbf{M}\,M \tag{8'}$$

und hieraus in Verbindung mit der für den Zuwachs der Energie geltenden Gleichung

$$0 = \mathfrak{A}\,\eta_2\,dT - v_2\,dp + m_2\,d\mu_2 + M\,d\mathbf{M}. \tag{9}$$

Ebenso ergiebt sich für die dampfförmige Phase

$$0 = \mathfrak{A}\,\eta_1\,dT - v_1\,dp + m_1\,d\mu_1 \tag{9'}$$

und durch Elimination von $d\mu_1 = d\mu_2$

$$\mathfrak{A}\left(\frac{\eta_1}{m_1} - \frac{\eta_2}{m_2}\right)\frac{m_2}{M}\,dT - \left(\frac{v_1}{m_1} - \frac{v_2}{m_2}\right)\frac{m_2}{M}\,dp = d\mathbf{M}. \tag{10}$$

Bezeichnen wir mit Q die Wärmemenge, welche nothwendig ist, um 1 g Wasser bei der Temperatur T aus der

Phase 2 überzuführen in die Phase 1, d. h. aus dem quellenden Körper zu verdampfen, so ist

$$\frac{\eta_1}{m_1} - \frac{\eta_2}{m_2} = \frac{Q}{T}. \tag{10}$$

Vernachlässigen wir ausserdem das specifische Volumen des Quellungswassers gegenüber dem des Wasserdampfes, so ergiebt sich:

$$\mathfrak{A}\,\frac{Q}{T}\,\frac{m_2}{M}\,dT - \frac{v_1}{m_1}\cdot\frac{m_2}{M}\,dp = d\mathbf{M}. \tag{11}$$

Somit ergiebt sich weiter:

$$\mathfrak{A}\,\frac{Q}{T}\,\frac{m_2}{M} = \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial T} \quad \text{und} \quad \frac{v_1}{m_1}\cdot\frac{m_2}{M} = -\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial p} \tag{12}$$

$$\frac{\mathfrak{A}}{T}\,\frac{\partial}{\partial p}\left(Q\,\frac{m_2}{M}\right) = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v_1}{m_1}\cdot\frac{m_2}{M}\right) \tag{12'}$$

und hieraus

$$Q + \frac{\partial Q}{\partial p}\cdot\frac{\dfrac{m_2}{M}}{\dfrac{\partial}{\partial p}\left(\dfrac{m_2}{M}\right)} = -\frac{R}{\mathfrak{A}}\,T\,\frac{\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{m_2}{M}\right) + \dfrac{m_2}{M}}{p\,\dfrac{\partial}{\partial p}\left(\dfrac{m_2}{M}\right)}. \tag{13}$$

Setzt man für m_2/M den quadratischen Ausdruck

$$m_2/M = a\,p - b\,p_2 - c\,p\,t,$$

so erhält man

$$Q + \frac{m_2/M}{m_2/M - b\,p^2}\,p\,\frac{\partial Q}{\partial p} = \frac{R}{\mathfrak{A}}\,T\,\frac{c\,p\,T - m_2/M}{m_2/M - b\,p^2}. \tag{13'}$$

Näherungsweise für kleine Werthe des Druckes

$$Q = \frac{R}{\mathfrak{A}}\,T\,\frac{c\,p\,T - m_2/M}{m_2/M - b\,p^2}. \tag{14}$$

Wendet man die Formel auf die in der früheren Tabelle enthaltenen Beobachtungen mit kleinerem Dampfdrucke an, so ergiebt sich die folgende Zusammenstellung:

p	t	m_2/M	Q
3,8	23,0	0,058	23
8,4	19,8	0,125	84
3,8	23,0	0,062	7,5
6,4	25,7	0,091	6,5

Die beiden ersten Reihen beziehen sich auf die erste, die beiden letzten auf die zweite Probe der Substanz. Zu einer quantitativen Bestimmung von Q reicht die Genauigkeit

Digitized by Google

der Beobachtungen nicht aus; immerhin dürfte aus denselben zu schliessen sein, dass bei der Quellung Wärme entbunden wird. [1])

II. Der Satz vom thermodynamischen Potential bei der Quellung eines beliebig deformirten elastischen Körpers.

Wir denken uns den Körper im Innern eines durch einen beweglichen Stempel abgeschlossenen Raumes, welcher ausser dem Körper noch flüssiges Wasser oder Wasserdampf enthält; auf den Stempel wirke ein gegebener äusserer Druck p, welcher durch die Flüssigkeit hindurch gleichmässig auf den elastischen Körper fortgepflanzt wird. Auf diesen wirken ausserdem gegebene äussere Drucke. Als Normalzustand betrachten wir den Zustand des Körpers, bei welchem keine Kräfte auf ihn wirken, kein Wasser in sein Inneres aufgenommen, seine Temperatur gleich einer willkürlich festzusetzenden Normaltemperatur ist. Wir beziehen die Punkte des Körpers auf ein festes Coordinatensystem und bezeichnen die Coordinaten im Normalzustande durch x, y, z. Im deformirten Zustande seien sie $x + u = x'$, $y + v = y'$, $z + w = z'$, wo u, v, w als gegebene Functionen von x, y, z zu betrachten sind. Ein Volumenelement $dx\,dy\,dz$, welches wir im normalen Zustande im Innern des Körpers abgrenzen, erleidet durch die äusseren Einwirkungen Aenderungen der Kantenlängen und der Winkel, welche, gegeben durch die Ausdrücke

$$x_x = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad y_y = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad z_z = \frac{\partial w}{\partial z},$$

$$y_y = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial y}, \quad z_x = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}, \quad x_y = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x},$$

gleichfalls Functionen von x, y, z sind. Die Dilatationen können wir als Folge normaler Druckcomponenten X_x, Y_y, Z_z, die Drehungen als Folge tangentialer Componenten Y_z, Z_x, X_y betrachten. Fügen wir dem bestehenden System von Verschiebungen noch kleine virtuelle Verrückungen δu, δv, δw hinzu und bezeichnen wir durch $\delta x_z \ldots \delta x_y$ die entsprechenden

1) Dieses ist von E. Wiedemann und Ch. Lüdeking für eine Reihe von Colloiden direct nachgewiesen worden (Wied. Ann. **25.** p. 145. 1885). Sie fanden beispielsweise für Gelatine eine Hydratationswärme von 5,7, für Gummi arabicum eine solche von 9,0, für Stärke eine von 6,5 g-cal.

Digitized by Google

Aenderungen der Deformationsgrössen, so ist die Arbeit, welche bei dieser virtuellen Verrückung an dem Elemente $dx\,dy\,dz$ geleistet wird, gleich

$$(X_x\delta x_x + Y_y\delta y_y + Z_z\delta z_z + Y_z\delta y_z + Z_x\delta z_x + X_y\delta x_y)\,dx\,dy\,dz.$$

Die Energie eines Elementes im deformirten Zustande bezeichnen wir durch $D\varepsilon'$, seine Entropie durch $D\eta'$, die Menge des in ihm enthaltenen Wassers durch Dm_2', die Temperatur durch T, das Potential des absorbirten Wassers durch μ_2'. Wir erhalten dann die Gleichung:

$$\delta D\varepsilon' = \mathfrak{A}\,T\delta D\eta' - (X_x\delta x_x + \ldots + X_y\delta x_y)\,dx\,dy\,dz + \mu_2'\delta Dm_2'$$

und durch Integration über alle Elemente des Körpers

$$\delta\int D\varepsilon' = \mathfrak{A}\,T\delta\int D\eta' - \int(X_x\delta x_x + \ldots + X_y\delta x_y)\,dx\,dy\,dz + \int\mu_2'\delta Dm_2'.$$

Nun ist

$$\begin{aligned}
&\int(X_x\delta x_x + . + X_y\delta x_y)\,dx\,dy\,dz\\
&= \int\{(X_x\alpha + X_x\beta + X_z\gamma)\delta u + (Y_x\alpha + Y_y\beta + Y_z\gamma)\,\delta v\\
&\qquad + (Z_x\alpha + Z_y\beta + Z_z\gamma)\,\delta w\}dS\\
&-\int\Big\{\Big(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}\Big)\delta u + \Big(\frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z}\Big)\delta v\\
&\qquad + \Big(\frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z}\Big)\delta w\Big\}\,dx\,dy\,dz,
\end{aligned}$$

wenn wir durch dS ein Element der Oberfläche, durch α, β, γ die Richtungscosinusse der äusseren Normale bezeichnen.

Wenn der Körper im Gleichgewicht ist, so sind die Summen

$$\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}, \ldots = 0.$$

Wirkt ferner auf seine Oberfläche der gleichmässige Druck p der umgebenden Flüssigkeit, so liefert dieser für ein Element Ds die Kraftcomponenten $-p\alpha\,Ds$, $-p\beta\,Ds$, $-p\gamma\,Ds$. Dazu kommen noch die gegebenen äusseren Kräfte, deren Componenten durch $\Xi\,Ds$, $H\,Ds$, $Z\,dS$ bezeichnet werden mögen. Gleichgewicht an der Oberfläche des Körpers ist vorhanden, wenn:

$$\begin{aligned}
X_x\alpha + X_y\beta + X_z\gamma + \Xi - p\alpha &= 0\\
Y_x\alpha + Y_y\beta + Y_z\gamma + H - p\beta &= 0\\
Z_x\alpha + Z_y\beta + Z_z\gamma + Z - p\gamma &= 0.
\end{aligned}$$

Digitized by Google

Mit Rücksicht auf diese Beziehungen kann die Gleichung der Energie auf folgende Form gebracht werden:

$$\delta \int D\varepsilon' = \mathfrak{A}\, T\delta \int D\eta' + S\{(\Xi - p\alpha)\delta u + (H - p\beta)\delta v + (Z - p\gamma)\delta w\} Ds + \int \mu_2' \delta D m_2'.$$

Nun ist $\int (\alpha \delta u + \beta \delta v + \gamma \delta w) Ds$ nichts anderes, als die Zunahme, welche das Volumen des Körpers infolge der Verrückungen δu, δv, δw erfährt. wir bezelchnen diese durch δv_2 und erhalten:

$$\delta \int D\varepsilon' = \mathfrak{A}\, T\delta \int D\eta' + S(\Xi \delta u + H\delta v + Z\delta w) Ds - p\delta v_2 + \int \mu_2' \delta (D m_2').$$

Bezeichnen wir durch ε_1 die Energie der Flüssigkeit, durch η_1 ihre Entropie, durch μ_1 ihr Potential und durch m_1 ihre ganze Masse, so ist:

$$\delta \varepsilon_1 = \mathfrak{A}\, T\delta \eta_1 - p\delta v_1 + \mu_1 \delta m_1.$$

Die Addition beider Gleichungen gibt:

$$\delta(\int D\varepsilon' + \varepsilon_1) = \mathfrak{A}\, T\delta(\int D\eta' + \eta_1) - p\delta(v_1 + v_2) + S(\Xi \delta u + H\delta v + Z\delta w) Ds + \int \mu_2' \delta (D m_2') + \mu_1 \delta m_1.$$

Wir haben dann auf der linken Seite den ganzen Zuwachs, welchen die Energie des betrachteten Systems erleidet, auf der rechten die ganze zugeführte Wärme, die gegen den Druck des verschliessenden Stempels geleistete und die von den äusseren Kräften an dem elastischen Körper verrichtete Arbeit. Da aber hierdurch der Zuwachs der Energie erschöpft sein muss, so erhält man:

$$\int \mu_2' \delta (D m_2) + \mu_1 \delta m_1 = 0.$$

Hierzu kommt noch die Bedingung

$$\int \delta (D m_2) + \delta m_1 = 0.$$

Es ergiebt sich somit

$$\mu_2' = \mu_1.$$

Die Bedingung für das Gleichgewicht ist also, dass das Potential des Wassers in allen Theilen des festen Körpers denselben Werth hat wie in der ihn umgebenden Flüssigkeit.

Digitized by Google

III. Quellung eines elastischen Körpers bei homogener Deformation; allgemeine Beziehungen.

Der Zustand des Körpers werde durch die folgenden Grössen bestimmt:

m die Masse der elastischen Substanz,

m_2 die Masse des absorbirten Wassers,

η die Entropie,

Ξ_x, H_y, Z_z, H_z, Z_x, Ξ_y die elastischen Drucke,

T die absolute Temperatur, bez. den Temperaturüberschuss $\vartheta = T - T_0$ über eine willkürlich gewählte Normaltemperatur T_0,

ω_0 das specifische Volumen der quellenden Substanz im Normalzustand, d. h. undeformirt und trocken.

Die Deformationsgrössen seien x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y; der Quellungsgrad $\zeta = m_1/m$.

Für den Zuwachs der Energie gilt die Gleichung:

$$(15)\quad d\varepsilon = \mathfrak{A}\, T d\eta - m\omega\{\Xi_x dx_x + \ldots + \Xi_y dx_y\} + \mu dm + \mu_1 dm_1.$$

Die Functionen μ und μ_1, mit welchen die Zuwüchse dm und dm_1 multiplicirt erscheinen, sind die Potentiale der elastischen Substanz und des absorbirten Wassers. Wir führen nun eine neue Function u ein durch den Ansatz:

$$(16)\qquad u = \varepsilon + m\omega_0\{\Xi_x x_x + \ldots + \Xi_y x_y\}.$$

Es wird dann:

$$(17)\quad du = \mathfrak{A}\, T d\eta + m\omega_0\{x_x d\Xi_x + \ldots + x_y d\Xi_y\} + \mu dm + \mu_1 dm_1$$

und

$$(17')\quad \left\{\begin{array}{llll} \dfrac{\partial u}{\partial \eta} = \mathfrak{A}\, T, & \dfrac{\partial u}{\partial \Xi_x} = m\omega_0 x_x, & \ldots & \dfrac{\partial u}{\partial \Xi_y} = m\omega_0 x_y, \\ & \dfrac{\partial u}{\partial m} = \mu, & \dfrac{\partial u}{\partial m_1} = \mu_1. & \end{array}\right.$$

Nun ist ε linear in η, m und m_1; dasselbe gilt daher von u und man hat somit:

$$(18)\quad \left\{\begin{array}{l} u = \dfrac{\partial u}{\partial \eta}\eta + \dfrac{\partial u}{\partial m} m + \dfrac{\partial u}{\partial m_1} m_1 \\ \quad = \mathfrak{A}\, T\eta + m\mu + m_1\mu_1. \end{array}\right.$$

Digitized by Google

Hieraus folgt weiter

$$(19)\quad d\varkappa = \mathfrak{A}\,T d\eta + \mathfrak{A}\,\eta\,dT + \mu\,dm + m\,d\mu + \mu_1\,dm_1 + m_1\,d\mu_1$$

und in Verbindung mit Gleichung (17)

$$(20)\quad \mathfrak{A}\,\eta\,dT - m\omega_0\{x_x d\Xi_x + \ldots + x_y d\Xi_y\} + m\,d\mu + m_1\,d\mu_1 = 0.$$

Die Potentiale μ und μ_1 können nur abhängig sein von T, bez. ϑ, $\Xi_x \ldots \Xi_y$ und $m_1/m = \zeta$. Somit ergeben sich die Gleichungen:

$$(21)\quad \begin{cases} m\dfrac{\partial\mu}{\partial T} + m_1\dfrac{\partial\mu_1}{\partial T} = -\mathfrak{A}\,\eta, & m\dfrac{\partial\mu}{\partial\Xi_x} + m_1\dfrac{\partial\mu_1}{\partial\Xi_x} = m\omega_0 x_x, \\ m\dfrac{\partial\mu}{\partial\Xi_y} + m_1\dfrac{\partial\mu_1}{\partial\Xi_y} = m\omega_0 x_y, & m\dfrac{\partial\mu}{\partial\zeta} + m_1\dfrac{\partial\mu_1}{\partial\zeta} = 0. \end{cases}$$

Bezeichnen wir durch μ_1' das Potential des den elastischen Körper umgebenden Wassers oder Wasserdampfes, so gilt die Bedingung:

$$(22)\quad \mu_1(T, \Xi_x \ldots \Xi_y, \zeta) = \mu_1'(p, T),$$

aus welcher ζ als Function von T, p, $\Xi_x \ldots \Xi_y$ berechnet werden kann. Für die flüssige oder dampfförmige Phase des Wassers ist ferner

$$(23)\quad \mathfrak{A}\,\eta'\,dT - v'\,dp + m_1'\,d\mu_1' = 0.$$

Dividiren wir sie durch m_1', die Gleichung (20) durch m_1, so ergiebt sich durch Subtraction:

$$(24)\quad \mathfrak{A}\left(\frac{\eta'}{m_1'} - \frac{\eta}{m_1}\right) dT - \omega'\,dp + \frac{\omega_0}{\zeta}\{x_x d\Xi_x + \ldots + x_y d\Xi_y\} = \frac{\partial\mu}{\zeta}.$$

Hier bezeichnet ω' das specifische Volumen der flüssigen oder dampfförmigen Phase. Die Differenz $\eta'/m_1' - \eta/m_1$ multiplicirt mit T gibt die Wärme, welche nothwendig ist, um 1 g absorbirten Wassers in die flüssige oder dampfförmige Phase überzuführen. Setzen wir diese gleich Q, so ist:

$$(25)\quad d\mu = \frac{\mathfrak{A}\,Q}{T}\,\zeta dT - \omega'\zeta dp + \omega_0\{x_x d\Xi_x + \ldots + x_y d\Xi_y\}.$$

Die normalen Druckcomponenten Ξ_x, H_y, Z_z werden zum Theil durch den Druck p der den Körper umgebenden Flüssigkeit veranlasst. Wir setzen mit Rücksicht hierauf

$$(26)\quad \begin{cases} \Xi_x = A_x + p, & H_y = B_y + p, & Z_z = \Gamma_z + p \\ H_z = B_z, & Z_x = \Gamma_x, & \Xi_y = A_y \end{cases}$$

und erhalten dann

$$(27)\quad \begin{cases} d\mu = \dfrac{\mathfrak{A}Q}{T}\zeta\, dT - \{\omega'\zeta - \omega_0(x_x + y_y + z_z)\}dp \\ \qquad + \omega_0\{x_y\, dA_x + \ldots + x_y\, dA_y\}. \end{cases}$$

Hieraus ergeben sich die weiteren Gleichungen

$$(28)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\mu}{\partial T} = \dfrac{\mathfrak{A}Q}{T}\zeta, \qquad \dfrac{\partial\mu}{\partial p} = -\omega'\zeta + \omega_x(x_x + y_y + z_z) \\ \dfrac{\partial\mu}{\partial A_x} = \omega_0 x_x \quad \ldots\ldots \quad \dfrac{\partial\mu}{\partial A_y} = \omega_0 x_y \end{cases}$$

und die reciproken Beziehungen:

$$(29)\quad \begin{cases} \dfrac{\mathfrak{A}}{T}\dfrac{\partial Q\zeta}{\partial p} = -\dfrac{\partial(\omega'\zeta)}{\partial T} + \omega_0\dfrac{\partial(x_x + y_y + z_z)}{\partial T} \\ \dfrac{\mathfrak{A}}{T}\dfrac{\partial Q\zeta}{\partial A_x} = \omega_0\dfrac{\partial x_x}{\partial T} \quad \cdots \quad \dfrac{\mathfrak{A}}{T}\dfrac{\partial Q\zeta}{\partial A_y} = \omega_0\dfrac{\partial x_y}{\partial T} \\ -\omega'\dfrac{\partial\zeta}{\partial A_x} + \omega_0\dfrac{\partial(x_x + y_y + z_z)}{\partial A_x} = \omega_0\dfrac{\partial x_x}{\partial p} \\ \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ -\omega'\dfrac{\partial\zeta}{\partial A_y} + \omega_0\dfrac{\partial(x_x + y_y + z_z)}{\partial A_y} = \omega_0\dfrac{\partial x_y}{\partial p}. \end{cases}$$

IV. Einführung des elastischen Potentials.

Wir verallgemeinern den gewöhnlichen Ansatz des elastischen Potentials in doppelter Hinsicht. Einmal nehmen wir an, dass der elastische Körper, auf welchen die Untersuchung sich bezieht, nicht isotrop sei, sondern in der z-Axe eine ausgezeichnete Richtung besitze. Zweitens berücksichtigen wir Glieder der dritten Ordnung in der Entwickelung des elastischen Potentials. Setzen wir voraus, dass die tangentialen Druckcomponenten verschwinden, so können wir, einen von Voigt[1]) gemuchten Ansatz erweiternd, das elastische Potential auf die Form bringen:

$$\tfrac{1}{2}s_{11}(\Xi_x^2 + H_y^2) + \tfrac{1}{2}s_{33}Z_z^2 + s_{12}\Xi_x H_y + s_{13}(\Xi_x + H_y)Z_z + \tfrac{1}{3}\Delta^3 + \tfrac{1}{2}\Delta\Psi,$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\Delta = s'_{11}(\Xi_x + H_y) + s'_{13}Z_z; \qquad \Psi = s'_{22}(\Xi_x^2 + H_y^2) + s'_{23}Z_z^2.$$

1) Voigt, Gött. Nachr. 1893. p. 536.

Wir setzen nun

$$u = \mathfrak{A}\, T\eta$$

$$(30)\quad \left\{\begin{array}{l} -m\omega_0 \left\{\begin{array}{l} \frac{1}{2} s_{11}(\Xi_x^2 + H_y^2) + \frac{1}{2} s_{33} Z_z^2 + s_{12}\Xi_x H_y \\ + s_{13}(\Xi_x + H_y) Z_z + \frac{1}{3}\Delta^3 + \frac{1}{2}\Delta\Psi \end{array}\right. \\ + m\omega_0 \{q_1(\Xi_x + H_y) + q_3 Z_z\}\vartheta \\ + m\omega_0 \{r_1(\Xi_x + H_y) + r_3 Z_z\}\zeta \\ -\frac{1}{2}\frac{\mathfrak{A}\, c}{T_0}\vartheta^2 m + m_1(\mathfrak{U} + \vartheta\mathfrak{W}). \end{array}\right.$$

Wo s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{33}, q_1, q_3, r_1, r_3 und c, ebens $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{W}$ Functionen des Quellengrades ζ sein sollen.

Die Gleichung (17) gibt

$$(31)\quad d(u - \mathfrak{A}\, T\eta) = -\mathfrak{A}\,\eta\, d\vartheta + m\omega_0\{x_z\, d\,\Xi_z + y_y\, dH_y + z_z d\, Z_z\} + \mu\, d\, m + \mu_1\, d\, m_1.$$

und

$$(31')\quad \frac{\partial(u - \mathfrak{A}\, T\eta)}{\partial\vartheta} = -\mathfrak{A}\,\eta.$$

Mit Benutzung von (30) erhalten wir:

$$(32)\quad -\mathfrak{A}\,\eta = m\omega_0\{q_1(\Xi_z + H_z) + q_3 Z_y\} - \frac{\mathfrak{A}\, c}{T_0}\vartheta\, m + \mathfrak{W} m_1$$

$$(32')\quad \frac{\mathfrak{A}\, c}{T_0}\vartheta = \mathfrak{A}\,\eta/m + \omega_0\{q_1(\Xi_z + H_y) + q_3 Z_z\} + \mathfrak{W}\zeta.$$

Ein einfacherer Ausdruck für u ergiebt sich wenn wir $T = T_c + \vartheta$ und für $\mathfrak{A}\,\eta\,\vartheta$ den aus Gleichungen (32) folgenden Werth setzen:

$$(33)\quad \left\{\begin{array}{l} u = \mathfrak{A}\, T_0\,\eta - m\omega_0 \left\{\begin{array}{l} \frac{1}{2} s_{11}(\Xi_x^2 + H_y^2) + \frac{1}{2} s_{33} Z_z^2 + s_{12}\Xi_x H_y \\ + s_{13}(\Xi_x + H_y) Z_z + \frac{1}{2}\Delta^3 + \frac{1}{3}\Delta\Psi \end{array}\right. \\ \quad + m\omega_0\{r_1\ (\Xi_x + H_y) + r_3 Z_z\}\zeta + \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{A}\, c}{T_0}\vartheta^2 m + \mathfrak{U} m_1. \end{array}\right.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\partial u}{\partial\eta} = \mathfrak{A}\, T_0 + \frac{\mathfrak{A}\, c}{T_0}\vartheta\frac{\partial\vartheta}{\partial\eta} m = \mathfrak{A}\, T$$

$$\frac{\partial u}{\partial\Xi_x} = -m\omega_0 \left\{\begin{array}{l} s_{11}\Xi_x + s_{12} H_y + s_{13} Z_z \\ + s'_{11}\Delta^2 + s'_{22}\Delta\Xi_x + \frac{1}{2} s'_{11}\Psi \end{array}\right\} + m\omega_0 r_1\zeta + \frac{\mathfrak{A}\, c}{T_0}\vartheta\frac{\partial\vartheta}{\partial\Xi_x} m$$

Digitized by Google

oder mit Rücksicht auf die Gleichung (17′) und 32′)

$$(34)\quad x_x = -\left\{\begin{matrix} s_{11}\,\Xi_x + s_{12}\,H_y + s_{13}\,Z_z \\ + s'_{11}\,\Delta^2 + s'_{22}\,\Delta\,\Xi_z + \tfrac{1}{2}\,s'_{11}\,\Psi \end{matrix}\right\} + r_1\,\zeta + q_1\,\vartheta$$

analoge Ausdrücke für y_y und z_z.

Ferner wird:

$$\frac{\partial u}{\partial m} = \mu = \frac{\delta u}{\delta m} + \frac{\partial u}{\partial \zeta}\cdot\frac{\partial \zeta}{\partial m} = \frac{\delta u}{\delta m} - \frac{\delta u}{\delta \zeta}\cdot\frac{\zeta}{m}$$

wobei zu berücksichtigen, dass ϑ die Masse m explicirte und ausserdem auch ζ enthält; es ergiebt sich:

$$(35)\quad \left\{\begin{matrix} \mu = -\omega_0 \left\{\begin{matrix} \frac{1}{2}\left(s_{11} - \frac{\partial s_{11}}{\partial \zeta}\zeta\right)(\Xi_x^2 + H_y^2) + \frac{1}{2}\left(s_{33} - \frac{\partial s_{33}}{\partial \zeta}\zeta\right)Z_z^2 \\ + \left(s_{12} - \frac{\partial s_{12}}{\partial \zeta}\zeta\right)\Xi_x H_y + \left(s_{13} - \frac{\partial s_{13}}{\partial \zeta}\zeta\right)(\Xi_x + H_y)\,Z_z \\ + \frac{1}{3}\Delta^3 + \frac{1}{2}\Delta\Psi \end{matrix}\right\} \\ - \omega_0\left\{\frac{\partial r_1}{\partial \zeta}(\Xi_x + H_y) + \frac{\partial r_3}{\partial \zeta}Z_z\right\}\zeta^2 \\ + \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{A}c}{T_0}\vartheta^2 - \mathfrak{A}\frac{\eta}{m}\vartheta - \frac{1}{2}\zeta\frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\frac{\mathfrak{A}c}{T_0}\vartheta^2\right) - \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \zeta}\zeta^2. \end{matrix}\right.$$

Ebenso

$$(35')\quad \left\{\begin{matrix} \mu_1 = -\omega_0\left\{\frac{1}{2}\frac{\partial s_{11}}{\partial \zeta}(\Xi_x^2 + H_y^2) + \frac{1}{2}\frac{\partial s_{33}}{\partial \zeta}\cdot Z_z^2 + \frac{\partial s_{12}}{\partial \zeta}\Xi_x H_y + \frac{\partial s_{13}}{\partial \zeta}(\Xi_x + H_z)\right. \\ + \omega_0\left\{\left(r_1 + \frac{\partial r_1}{\partial \zeta}\zeta\right)(\Xi_x + H_y) + \left(r_3 + \frac{\partial r_3}{\partial \zeta}\zeta\right)Z_z\right\} \\ + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\frac{\mathfrak{A}c}{T_0}\vartheta^2\right) + \mathfrak{U} + \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \zeta}\zeta. \end{matrix}\right.$$

Die Gleichung (18) gibt:

$$\mu + \zeta\,\mu_1 = \frac{1}{m}(u - \mathfrak{A}\,T\eta).$$

Die Gleichungen (35) und (35′):

$$\mu + \zeta\,\mu_1 = -\omega_0\left\{\begin{matrix} \frac{1}{2}\,s_{11}(\Xi_x^2 + H_y^2) + \frac{1}{2}\,s_{33}\,Z_z^2 \\ + s_{12}\,\Xi_x H_y + s_{13}(\Xi_x + H_y)\,Z_z \\ + \frac{1}{3}\Delta^3 + \frac{1}{2}\Delta\,\Psi \end{matrix}\right\}$$

$$+ \omega_0\{r_1(\Xi_x + H_y) + r_3\,Z_z\}\zeta$$

$$+ \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{A}c}{T_0}\vartheta^2 - \mathfrak{A}\frac{\eta}{m}\vartheta + \mathfrak{U}\zeta$$

Digitized by Google

und mit Rücksicht auf (32)

$$(36)\left\{\begin{aligned}\mu+\zeta\mu_1 = &-\omega_0\{\tfrac{1}{2}s_{11}(\Xi_x^2+H_y^2)+\ldots+\tfrac{1}{2}\Delta\Psi\}\\ &+\omega_0\{q_1(\Xi_x+H_y)+q_3 Z_z\}\vartheta\\ &+\omega_0\{r_1(\Xi_z+H_y)+r_3 Z_x\}\zeta\\ &-\frac{1}{2}\frac{\mathfrak{A}c}{T_0}\vartheta^2+(\mathfrak{U}+\mathfrak{W}\vartheta)\zeta\end{aligned}\right.$$

in Uebereinstimmung mit Gleichung (30).

Um die Werthe der Potentiale μ und μ_1 vollständig in den Variabeln ϑ, ζ, Ξ_x, H_y, Z_z auszudrücken, müssen wir noch den Werth des Differentialquotienten $\partial/\partial\zeta\,((\mathfrak{A}c/T_0)\vartheta^2)$ angeben, bei dessen Berechnung η als unabhängige Veränderliche zu betrachten ist. Wir erhalten mit Rücksicht auf Gleichung (32′):

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\zeta}\left(\frac{\mathfrak{A}c}{T_0}\vartheta^2\right)=\omega_0\left\{\frac{\partial q_1}{\partial\zeta}(\Xi_x+H_y)+\frac{\partial q_3}{\partial\zeta}Z_z\right\}\vartheta$$
$$+\left(\mathfrak{W}+\zeta\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\zeta}\right)\vartheta-\frac{1}{2}\frac{\mathfrak{A}}{T_0}\frac{\partial c}{\partial\zeta}\vartheta^2$$

und somit

$$\left\{\begin{aligned}\mu_1 = &-\omega_0\left\{\frac{1}{2}\frac{\partial s_{11}}{\partial\zeta}(\Xi_x^2+H_y^2)+\frac{1}{2}\frac{\partial s_{33}}{\partial\zeta}Z^2+\frac{\partial s_{13}}{\partial\zeta}\Xi_x H_y+\frac{\partial s_{13}}{\partial\zeta}(\Xi_x+H_y)Z_z\right\}\\ &+\omega_0\left\{\left(r_1+\frac{\partial r_1}{\partial\zeta}\zeta\right)(\Xi_x+H_y)+\left(r_3+\frac{\partial r_3}{\partial\zeta}\zeta\right)Z_z\right\}\\ &+\omega_0\left\{\frac{\partial q_1}{\partial\zeta}(\Xi_x+H_y)+\frac{\partial q_3}{\partial\zeta}\right)Z_z\}\vartheta\\ &-\frac{1}{2}\frac{\mathfrak{A}}{T_0}\frac{\partial c}{\partial\zeta}\vartheta^2+\mathfrak{U}+\mathfrak{W}\vartheta+\left(\frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial\zeta}+\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\zeta}\vartheta\right)\zeta.\end{aligned}\right.$$

Die Gleichungen (21) lassen sich ersetzen durch

$$\frac{\partial(\mu+\zeta\mu_1)}{\partial\vartheta}=-\mathfrak{A}\eta/m\,,\quad\frac{\partial(\mu+\zeta\mu_1)}{\partial\Xi_x}=\omega_0 x_x\ldots.$$
$$\frac{\partial(\mu+\zeta\mu_1)}{\partial\zeta}=\mu_1\,.$$

Mit Hülfe des für $\mu+\zeta\mu_1$ gefundenen Werthes kann die Richtigkeit dieser Beziehungen leicht bestätigt werden.

Substituiren wir den für $\frac{1}{2}\partial/\partial\,((\mathfrak{A}c/T_0)\vartheta^2)$ gefundenen Werth auch noch in dem Ausdrucke für das Potential μ des quellenden Körpers, so ergibt sich:

$$
(37')\quad
\begin{cases}
\mu = -\omega_0 \begin{cases} \frac{1}{2}\left(s_{11} - \frac{\partial s_{11}}{\partial \zeta}\zeta\right)(\Xi_x^2 + H_y^2) + \frac{1}{2}\left(s_{33} - \frac{\partial s_{33}}{\partial \zeta}\zeta\right) Z_z^2 \\ +\left(s_{12} - \frac{\partial s_{12}}{\partial \zeta}\zeta\right)\Xi_x H_y + \left(s_{13} - \frac{\partial s_{13}}{\partial \zeta}\zeta\right)(\Xi_x + H_y)\, Z_z \\ +\frac{1}{3}\Delta^3 + \frac{1}{2}\Delta\,\Psi \end{cases} \\
\quad - \omega_0 \left\{\frac{\partial r_1}{\partial \zeta}\Xi_x + H_y) + \frac{\partial r_3}{\partial \zeta} Z_z\right\}\zeta^2 \\
\quad + \omega_0 \left\{\left(q_1 - \frac{\partial q_1}{\partial \zeta}\zeta\right)(\Xi_x + H_y) + \left(q_3 - \frac{\partial q_3}{\partial \zeta}\zeta\right) Z_z\right\}\vartheta \\
\quad - \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{A}}{T_0}\left(c - \frac{\partial c}{\partial \zeta}\zeta\right)\vartheta^2 - \left(\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \zeta} + \vartheta\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \zeta}\right)\zeta^2.
\end{cases}
$$

Endlich gibt noch die Verbindung der Gleichungen (22) und (36)

$$
(37'')\quad
\begin{aligned}
\mu = & -\omega_0\left\{\tfrac{1}{2}s_{11}(\Xi_x^2 + H_y^2) + \ldots + \tfrac{1}{2}\Delta\,\Psi\right\} \\
& + \omega_0\left\{q_1(\Xi_x + H_y) + q_3 Z_z\right\}\vartheta \\
& + \omega_0\left\{r_1(\Xi_x + H_y) + r_3 Z_z\right\}\zeta \\
& - \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{A}c}{T_0}\vartheta^2 + (\mathfrak{U} + \mathfrak{W}\vartheta)\zeta - \zeta\mu_1'.
\end{aligned}
$$

Dieser Ausdruck führt mit Rücksicht auf die Gleichungen (34), (23), (21) und (32') zu einer directen Ableitung der aus (25) folgenden Relationen.

Fall eines allseitig gleichen Druckes p und eines Zuges Γ in der Richtung der z-Axe.

Wir setzen:

$$\Xi_x = H_y = p, \quad Z_z = p - \Gamma.$$

Es wird dann

$$\Delta = (2s_{11}' + s_{13}')p - s_{13}'\Gamma, \quad \Psi = (2s_{22}' + s_{23}')p^2 - 2s_{23}'p\Gamma + s_{23}'\Gamma^2$$

und wir erhalten:

$$
\begin{aligned}
x_x = y_y = & s_{13}\Gamma - (s_{11} + s_{12} + s_{13})p - (s_{11}'\Delta^2 + s_{22}'\Delta p \\
& + \tfrac{1}{2}s_{11}'\Psi) + r_1\zeta + q_1\vartheta, \\
z_z = & s_{33}\Gamma - (2s_{13} + s_{33})p - (s_{13}'\Delta^2 + s_{23}'\Delta(p - \Gamma) \\
& + \tfrac{1}{2}s_{13}'\Psi) + r_3\zeta + q_3\vartheta.
\end{aligned}
$$

Die kubische Dilatation wird:

$$
\begin{aligned}
x_x + y_y + z_z = & (2s_{13} + s_{33})\Gamma - (2s_{11} + 2s_{12} + 4s_{13} + s_{33})p \\
& - \{2s_{11}' + s_{13}')\Delta^2 + (2s_{22}' + s_{23}')\Delta p - s_{23}'\Delta\Gamma\} \\
& + \tfrac{1}{2}(2s_{11}' + s_{13}')\Psi + (2r_1 + r_3)\zeta + (2q_1 + q_3)\vartheta.
\end{aligned}
$$

Digitized by Google

Die Gleichungen (29) geben mit $-\Gamma = \Gamma_z$:

$$\frac{\omega'}{\omega_0}\frac{\partial \zeta}{\partial \Gamma} = \frac{\partial z_z}{\partial p} + \frac{\partial (x_x + y_y + z_z)}{\partial \Gamma}.$$

Substituirt man hier für z_z und $x_x + y_y + z_z$ die vorhergehenden Werthe, so ergiebt sich:

$$\left\{\frac{\omega'}{\omega_0} - \frac{\partial (x_x + y_y + z_z)}{\partial \zeta}\right\}\frac{\partial \zeta}{\partial \Gamma} = \frac{\partial z_z}{\partial \zeta}\cdot\frac{\partial \zeta}{\partial p}. \tag{38}$$

Weiter erhält man aus (29)

$$-\frac{\mathfrak{A}}{T}\frac{\partial Q\zeta}{\partial \Gamma} = \omega_0 \frac{\partial z_z}{\partial \vartheta} \tag{39}$$

und

$$\mathfrak{A}\frac{\partial Q\zeta}{\partial p} = -\omega'\left(\zeta + \frac{\partial \zeta}{\partial \vartheta}T\right) + \omega_0\left\{2q_1 + q_3 + \frac{\partial (x_x + y_y + z_z)}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial \vartheta}\right\}. \tag{40}$$

Nach den Beobachtungen von Engelmann [1]) ist bei Darmsaiten $\partial z_z/\partial \zeta$ negativ, somit haben $\partial \zeta/\partial \Gamma$ und $\partial \zeta/\partial p$ entgegengesetztes Vorzeichen.

Die Beobachtungen zeigen ferner, dass auch $\partial z_z/\partial \vartheta$ negativ ist; somit ist $\partial Q\zeta/\partial \Gamma$ positiv.

Wenn man annimmt, dass Q im wesentlichen unabhängig von Γ, so wird für ein positives Q

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \Gamma} \text{ positiv}, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial p} \text{ negativ}.$$

Dieses letztere Resultat steht in Widerspruch mit dem früher bei Caragheen gefundenen. Der Grund kann in der Verschiedenheit der Substanz oder in dem verschiedenen Grad der Quellung liegen. Bei Caragheen hatten wir eine relativ schwache Quellung; bei den Versuchen von Engelmann waren die Saiten umgeben von flüssigem Wasser und es handelte sich daher um maximale Quellungen.

V. Wärmezufuhr bei Zustandsänderungen des Systems.

Wir können das aus elastischem Körper und umgebendem Dampfe bestehende System entweder als ein Ganzes betrachten oder die beiden Phasen einzeln behandeln. Die Aenderungen, welche Energie, Entropie, Volumen des Ganzen erleiden, müssen sich stets zerlegen in die Summen der Aenderungen, welche den einzelnen Phasen entsprechen.

1) Th. W. Engelmann, Ueber den Ursprung der Muskelkraft. Leipzig 1893.

Digitized by Google

Wenn wir die Masse der elastischen Substanz als unveränderlich betrachten, so ist die Energiegleichung für den quellenden Körper:

$$d\varepsilon = \mathfrak{A}\, T d\eta - m\omega_0 \{A_x dx_x + B_y dy_y + \Gamma_z dz_z\} - m\omega_0 p\, d(x_x + y_y + z_z) + \mu_1 dm_1$$

für die flüssige Phase

$$d\varepsilon_1' = \mathfrak{A}\, T d\eta_1' - p\, dv' + \mu_1' dm_1',$$

somit der Zuwachs der Gesammtenergie:

$$d(\varepsilon + \varepsilon_1') = \mathfrak{A}\, T d(\eta + \eta_1') - m\omega_0 \{A_x dx_x + B dy_y + \Gamma_z dz_z\} - p\{m\omega_0 d(x_x + y_y + z_z) + dv'\};$$

das Gesammtvolumen der beiden Phasen ist

$$V = m\omega_0 (1 + x_x + y_y + z_z) + v'.$$

Somit

$$d(\varepsilon + \varepsilon_1') = \mathfrak{A}\, T d(\eta + \eta_1') - m\omega_0 \{A_x dx_x + B_y dy_y + \Gamma_z dz_z\} - p\, dV.$$

Wir gehen nun über zu der Betrachtung der Entropie. Für $dm = 0$ wird entsprechend Gleichung (17)

$$(41) \quad d(u - \mathfrak{A}\, T\eta) = -\mathfrak{A}\, \eta\, d\vartheta + m\omega_0 \{x_x d\Xi_x + y_y dH_y + z_z dZ_z\} + m\mu_1 d\zeta;$$

denken wir uns ζ ausgedrückt durch ϑ, Ξ_x, Z_z und p, so wird:

$$(42) \quad d\zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial \vartheta} . d\vartheta + \frac{\partial \zeta}{\partial \Xi_x} d\Xi_x + \frac{\partial \zeta}{\partial H_y} dH_y + \frac{\partial \zeta}{\partial Z_z} dZ_z + \frac{\partial \zeta}{\partial p} . dp,$$

und mit $u - \mathfrak{A}\, T\eta = w$:

$$(43) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial w}{\partial p} = m\mu_1 \dfrac{\partial \zeta}{\partial p} \\ \dfrac{\partial w}{\partial \vartheta} = -\mathfrak{A}\, \eta + m\mu_1 \dfrac{\partial \zeta}{\partial \vartheta} \\ \dfrac{\partial w}{\partial \Xi_x} = m\omega_0 x_x + m\mu_1 \dfrac{\partial \zeta}{\partial \Xi_x} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Hieraus ergiebt sich durch Differentiation:

$$(44) \quad \begin{cases} -\mathfrak{A}\, \dfrac{d\eta}{d\Xi_x} = m\omega_0 \dfrac{dx_x}{d\vartheta} + m \left\{ \dfrac{\partial \zeta}{\partial \Xi_x} \cdot \dfrac{d\mu_1}{d\vartheta} - \dfrac{\partial \zeta}{\partial \vartheta} \cdot \dfrac{d\mu_1}{d\Xi_x} \right\} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ -\mathfrak{A}\, \dfrac{d\eta}{dp} = m \left\{ \dfrac{\partial \zeta}{\partial p} \cdot \dfrac{d\mu_1}{d\vartheta} - \dfrac{\partial \zeta}{\partial \vartheta} \cdot \dfrac{d\mu_1}{dp} \right\}. \end{cases}$$

Digitized by Google

Die Zeichen d sollen darauf hinweisen, dass die betreffenden Differentiationen vollständig auszuführen sind, nicht blos soweit die Variabelen explicite in den betreffenden Functionen auftreten, sondern auch soweit sie implicite in ζ enthalten sind. Es ist ferner:

$$d\eta = \frac{d\eta}{d\vartheta} d\vartheta + \frac{d\eta}{d\Xi_x} d\Xi_x + \frac{d\eta}{dH_y} dH_y + \frac{d\eta}{dZ_z} dZ_z + \frac{d\eta}{dp} dp$$

oder mit Benutzung von (44)

$$(45)\quad \begin{cases} d\eta = \frac{d\eta}{d\vartheta} d\vartheta - \frac{1}{\mathfrak{A}} m\,\omega_0 \left\{ \frac{dx_x}{d\vartheta} d\Xi_x + \frac{dy_y}{d\vartheta} dH_y + \frac{dz_z}{d\vartheta} dZ_z \right\} \\ \qquad\qquad - \frac{m}{\mathfrak{A}} \frac{d\mu_1}{d\vartheta} \cdot d\zeta + \frac{m}{\mathfrak{A}} \frac{\partial\zeta}{\partial\vartheta} \cdot d\mu_1. \end{cases}$$

Bei der flüssigen Phase kann die Energiegleichung in die Form gebracht werden:

$$d\varepsilon_1' = \mathfrak{A}\, T d\eta_1' - p\, dv' - m\,\mu_1'\, d\zeta.$$

Woraus mit $w' = \varepsilon_1' + p\,v' - \mathfrak{A}\,T\eta_1'$:

$$(46)\quad \begin{cases} \frac{\partial w'}{\partial\vartheta} = -\mathfrak{A}\,\eta_1' + m\,\mu_1' \frac{\partial\zeta}{\partial\vartheta} \\ \frac{\partial w'}{\partial p} = v' - m\,\mu_1' \frac{\partial\zeta}{\partial p} \\ \frac{\partial w'}{\partial \Xi_x} = - m\,\mu_1' \frac{\partial\zeta}{\partial \Xi_x} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Wir erhalten ferner:

$$(47)\quad \begin{cases} -\mathfrak{A} \frac{d\eta_1'}{dp} = \frac{dv'}{d\vartheta} - m \left\{ \frac{\partial\zeta}{\partial p} \cdot \frac{d\mu_1'}{d\vartheta} - \frac{\partial\zeta}{\partial\vartheta} \cdot \frac{d\mu_1'}{dp} \right\} \\ -\mathfrak{A} \frac{d\eta_1'}{d\Xi_x} = - m \frac{\partial\zeta}{\partial\Xi_x} \cdot \frac{d\mu_1'}{d\vartheta} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Nun ist

$$d\eta_1' = \frac{d\eta_1'}{d\vartheta} \cdot d\vartheta + \frac{d\eta_1'}{dp} dp + \frac{d\eta_1'}{d\Xi_x} d\Xi_x + \frac{d\eta_1'}{dH_y} dH_y + \frac{d\eta_1'}{dZ_z} dZ_z$$

oder mit Rücksicht auf (46)

$$(48)\quad d\eta_1' = \frac{d\eta_1'}{d\vartheta} d\vartheta - \frac{1}{\mathfrak{A}} \frac{dv'}{d\vartheta} dp + \frac{m}{\mathfrak{A}} \frac{d\mu_1'}{d\vartheta} d\zeta - \frac{m}{\mathfrak{A}} \frac{\partial\zeta}{\partial\vartheta} d\mu_1'.$$

Für den Entropiezuwachs des ganzen Systems ergiebt sich:

$$(49)\quad \begin{cases} d\eta + d\eta_1' = \dfrac{d(\eta+\eta_1')}{d\vartheta}\, d\vartheta - \dfrac{1}{\mathfrak{A}}\, m\omega_0 \left\{ \dfrac{dx_x}{d\vartheta} \cdot d\Xi_x + \dfrac{dy_y}{d\vartheta}\, dH_y + \dfrac{dz_z}{d\vartheta} dZ \right. \\ \qquad\qquad - \dfrac{1}{\mathfrak{A}} \cdot \dfrac{dv'}{d\vartheta}\, dp. \end{cases}$$

Bezeichnen wir durch M_1 die ganze vorhandene Wassermasse, so ist

$$m_1' = M_1 - m_1 = M_1 - m\zeta$$

und

$$v' = m_1'\omega' = M_1\omega' - m\zeta\omega'.$$

Substituiren wir den angegebenen Werth von v' in (49), so ergiebt sich:

$$(50)\quad \begin{cases} d\eta + d\eta_1' = \dfrac{d(\eta+\eta_1')}{d\vartheta}\, d\vartheta \\ \qquad - \dfrac{1}{\mathfrak{A}}\, m\omega_0 \left\{ \dfrac{dx_x}{d\vartheta}\, d\Xi_x + \dfrac{dy_y}{d\vartheta}\, dH_y + \dfrac{dz_z}{d\vartheta}\, dZ_z \right\} \\ \qquad - \dfrac{M_1}{\mathfrak{A}} \dfrac{\partial\omega'}{\partial\vartheta} \cdot dp + \dfrac{m}{\mathfrak{A}} \dfrac{\partial(\omega'\zeta)}{\partial\vartheta}\, dp, \end{cases}$$

oder mit Hülfe der aus (25) folgenden Differentialbeziehungen:

$$(50')\quad \begin{cases} d\eta + d\eta_1' = \dfrac{d(\eta+\eta_1')}{d\vartheta}\, d\vartheta - \dfrac{m}{T}\, d(Q\zeta) + \dfrac{m}{T} \dfrac{\partial Q\zeta}{\partial\vartheta}\, d\vartheta \\ \qquad - \dfrac{M_1}{\mathfrak{A}} \dfrac{\partial\omega'}{\partial\vartheta}\, dp. \end{cases}$$

Die bei der betrachteten Zustandsänderung dem System zugeführte Wärme ist:

$$(51)\qquad d\Omega = T(d\eta + d\eta_1'),$$

wo für $d\eta + d\eta_1'$ einer der Werthe (49), (50) oder (50′) zu setzen ist.

VI. Kreisprocesse.

Bei dem von uns betrachteten System ist eine grosse Mannichfaltigkeit von verschiedenen Kreisprocessen denkbar. Einige typische Beispiele werden durch die folgenden Schemata dargestellt; die Drucke H_y, Z_z werden dabei als constant betrachtet.

$$(1)\qquad \begin{array}{ccc} \vartheta\ \Xi_x p & \xrightarrow[a]{} & \vartheta'\ \Xi_x p \\ \uparrow d & & \downarrow b \\ \vartheta\ \Xi_x' p & \xleftarrow[c]{} & \vartheta'\ \Xi_x' p \end{array}$$

Digitized by Google

$$(2)\qquad \begin{array}{ccc} \vartheta\,\Xi_x p & \rightarrow & \vartheta'\,\Xi_x p \\ \uparrow & & \downarrow \\ \vartheta\,\Xi_x p' & \leftarrow & \vartheta'\,\Xi_x p' \end{array}$$

$$(3)\qquad \begin{array}{ccc} \vartheta\,\Xi_x p & \rightarrow & \vartheta\,\Xi_x p' \\ \uparrow & & \downarrow \\ \vartheta\,\Xi'_x p & \leftarrow & \vartheta\,\Xi'_x p'. \end{array}$$

Wir können diese Processe noch durch Einschaltung adiabatischer Uebergänge abändern und erhalten so die weiteren Schemata:

$$(4)\qquad \begin{array}{ccc} \vartheta\,\Xi_x p & \rightarrow & \vartheta'\,\Xi_x p \\ \uparrow \text{ adiabat.} & & \downarrow \text{ adiabat.} \\ \vartheta'''\,\Xi_x & \leftarrow & \vartheta''\,\Xi'_x p \end{array}$$

$$(5)\qquad \begin{array}{ccc} \vartheta\,\Xi_x p & \rightarrow & \vartheta'\,\Xi_x p \\ \uparrow \text{ adiabat.} & & \downarrow \text{ adiabat.} \\ \vartheta'''\,\Xi_x p' & \rightarrow & \vartheta''\,\Xi_x p' \end{array}$$

$$(6)\qquad \begin{array}{ccc} \vartheta\,\Xi_x p & \rightarrow & \vartheta\,\Xi'_x p \\ \uparrow \text{ adiabat.} & & \downarrow \text{ adiabat.} \\ \vartheta'\,\Xi'''_x p & \leftarrow & \vartheta'\,\Xi''_x p \end{array}$$

$$(7)\qquad \begin{array}{ccc} \vartheta\,\Xi_x p & \rightarrow & \vartheta\,\Xi_x p' \\ \uparrow \text{ adiabat.} & & \downarrow \text{ adiabat.} \\ \vartheta'\,\Xi_x p''' & \leftarrow & \vartheta'\,\Xi_x p'' \end{array}$$

$$(8)\qquad \begin{array}{ccc} \vartheta\,\Xi_x p & \rightarrow & \vartheta\,\Xi_x p' \\ \uparrow \text{ adiabat.} & & \downarrow \text{ adiabat.} \\ \vartheta'\,\Xi''_x p & \leftarrow & \vartheta'\,\Xi'_x p' \end{array}$$

$$(9)\qquad \begin{array}{ccc} \vartheta\,\Xi_x p & \rightarrow & \vartheta\,\Xi'_x p \\ \uparrow \text{ adiabat.} & & \downarrow \text{ adiabat.} \\ \vartheta'\,\Xi_x p'' & \leftarrow & \vartheta'\,\Xi'_x p'. \end{array}$$

Nehmen wir an, dass die Processe zwischen unendlich benachbarten Grenzcurven sich abspielen, so sind nach (49) die auf den Wegen a, b, c zugeführten Wärmemengen bei dem ersten Process:

Digitized by Google

$$d\,\Omega_a = T\frac{d(\eta+\eta_1')}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta$$

$$d\,\Omega_b = -(T+d\,\vartheta)\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\left\{\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}+\frac{d^2x_x}{d\,\vartheta^2}\,d\,\vartheta\right\}d\,\Xi_x$$

$$d\,\Omega_c = -T\left\{\frac{\partial(\eta+\eta_1')}{d\,\vartheta}+\frac{d^2(\eta+\eta_1'}{d\,\vartheta\,d\,\Xi_x}\,d\,\Xi_x\right\}d\,\vartheta$$

$$d\,\Omega_d = T\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\cdot\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\Xi_x,$$

somit die ganze zugeführte Wärmemenge:

$$d\,\Omega = -\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta\,d\,\Xi_x$$
$$-\frac{T}{\mathfrak{A}}\,\frac{d}{d\,\vartheta}\left\{\mathfrak{A}\frac{d\,\eta}{d\,\Xi_x}+\mathfrak{A}\frac{d\,\eta_1'}{d\,\Xi_x}+m\,\omega_0\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\right\}d\,\vartheta\,d\,\Xi_x,$$

und mit Benutzung der Gleichung (22) und (44)

$$d\,\Omega = -\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\cdot\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta\,d\,\Xi_x. \tag{52}$$

Die bei dem Kreisprocess von dem System geleistete Arbeit ist gleich $\mathfrak{A}\,d\,\Omega$.

Bei dem zweiten Kreisprocess ergiebt sich ebenso

$$d\,\Omega = -\frac{1}{\mathfrak{A}}\cdot\frac{d\,v'}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta\,d\,p. \tag{53}$$

Der dritte Process spielt sich bei constanter Temperatur ab, die zugeführte Wärme und die geleistete Arbeit sind somit gleich Null.

Die bei den beiden ersten adiabatischen Processen zugeführten und in Arbeit verwandelten Wärmemengen sind:

$$d\,\Omega = -\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\,T\frac{d^2x_x}{d\,\vartheta^2}\,d\,\vartheta\,d\,\Xi_x \tag{54}$$

und

$$d\,\Omega = -\frac{T}{\mathfrak{A}}\,\frac{d^2v'}{d\,\vartheta^2}\,d\,\vartheta\,d\,p. \tag{55}$$

Bei dem Processe (6) werden auf den Wegen a und c die Wärmemengen zugeführt:

$$d\,\Omega_a = -T\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\Xi_x^a$$

$$d\,\Omega_c = -(T+d\,\vartheta)\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\cdot\frac{d}{d\,\vartheta}\left(x_x+\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta+\frac{d\,x_x}{d\,\Xi_x}\,d\,\Xi_x^l\right)d\,\Xi_x^c.$$

Für die ganze zugeführte Wärmemenge ergiebt sich, da $d\,\Xi_x^a + d\,\Xi_x^b = d\,\Xi_x^d + d\,\Xi_x^c$:

$$d\,\Omega = -\,T\,\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\left\{\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\Xi_x^d - \frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\Xi_x^b\right\}$$
$$+\,\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\cdot d\,\vartheta\,d\,\Xi_x$$
$$+\,T\,\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\left\{\frac{d^2\,x_x}{d\,\vartheta^2}\,d\,\vartheta + \frac{d}{d\,\Xi_x}\cdot\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\Xi_x^d\right\}d\,\Xi_x^c.$$

Nun ist der Weg d ein adiabatischer, somit:

$$\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\cdot\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\cdot d\,\Xi_x^d = \frac{d\,(\eta+\eta_1')}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta.$$

Substituirt man diesen Werth in der zweiten Klammer, so folgt aus den Gleichungen (44) und (4*i*), dass ihr Inhalt verschwindet; es ist ferner:

$$\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\cdot\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\Xi_x^b = \frac{d}{d\,\vartheta}\left\{\eta+\eta_1'+\frac{d\,(\eta+\eta_1')}{d\,\Xi_x}\,d\,\Xi_x^a\right\}d\,\vartheta.$$

Somit

$$-\,T\,\frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,(d\,\Xi_x^d - d\,\Xi_x^b) = T\,\frac{d}{d\,\vartheta}\,\frac{d\,(\eta+\eta_1')}{d\,\Xi_x}\,d\,\Xi_x\,d\,\vartheta,$$

und wieder mit Benutzung der Gleichungen (44) und (47)

$$(56)\qquad d\,\Omega = \frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\left(\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta} - T\,\frac{d^2\,x_x}{d\,\vartheta^2}\right)d\,\vartheta\,d\,\Xi_x.$$

Ebenso ergiebt sich für den Process (7)

$$(57)\qquad d\,\Omega = \frac{1}{\mathfrak{A}}\left(\frac{d\,v'}{d\,\vartheta} - T\,\frac{d^2\,v'}{d\,\vartheta^2}\right)d\,\vartheta\,d\,p.$$

Die bei dem Process (8) zugeführten Wärmemengen sind:

$$d\,\Omega = -\,\frac{T}{\mathfrak{A}}\,\frac{d\,v'}{d\,\vartheta}\,d\,p$$

$$d\,\Omega_b = +\,\frac{T+d\,\vartheta}{\mathfrak{A}}\,\frac{d}{d\,\vartheta}\left\{v' + \frac{d\,v'}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta + \frac{d\,v'}{d\,\Xi_x}\,d\,\Xi_x^d\right\}d\,p$$
$$+\,\frac{m\,\omega_0\,(T+d\,\vartheta)}{\mathfrak{A}}\,\frac{d}{d\,\vartheta}\left\{x_x + \frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta + \frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\Xi_x^d\right\}d\,\Xi_x^c.$$

Somit

$$d\,\Omega = \frac{1}{\mathfrak{A}}\,\frac{d\,v'}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta\,d\,p + \frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta\,d\,\Xi_x^c$$
$$+ \frac{T}{\mathfrak{A}}\left\{\frac{d^2\,v'}{d\,\vartheta^2}\,d\,p\,d\,\vartheta + \frac{d^2\,v'}{d\,\Xi_x\,d\,\vartheta}\,d\,p\,d\,\Xi_x^d\right.$$
$$+ m\,\omega_0\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\Xi_x^c + m\omega_0\,\frac{d^2\,x_x}{d\,\vartheta^2}\,d\,\Xi_x^c\,d\,\vartheta$$
$$\left. + m\,\omega_0\,\frac{d^2\,x_x}{d\,\Xi_x\,d\,\vartheta}\,d\,\Xi_x^d\,d\,\Xi_x^c\right\}.$$

Nun ist

$$d\,\Xi_x^b = d\,\Xi_x^d + d\,\Xi_x^c.$$

und da die Wege b und d adiabatisch sind:

$$m\,\omega_0\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\Xi_x^d = \mathfrak{A}\,\frac{d\,(\eta+\eta_1')}{d\,p}\,d\,\vartheta$$

$$m\,\omega_0\,\frac{d}{d\,\vartheta}\left\{x_x + \frac{d\,x_x}{d\,p}\right\}d\,\Xi_x^b = \mathfrak{A}\,\frac{d}{d\,\vartheta}\left\{\eta + \eta_1' + \frac{d(\eta+\eta_1')}{d\,p}\,d\,p\right\}d\,\vartheta,$$

woraus die Subtraction:

$$m\,\omega_0\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\Xi_x^c + m\,\omega_0\,\frac{d^2\,x_x}{d\,\vartheta\,d\,p}\,d\,\Xi_x^b\,d\,p = \mathfrak{A}\,\frac{d^2\,(\eta+\eta_1')}{d\,p\,d\,\vartheta}\,d\,\vartheta\,d\,p.$$

Substituiren wir diesen Werth in der Gleichung für $d\,\Omega$, ergiebt sich mit Vernachlässigung der Glieder der dritten Ordnung

$$d\,\Omega = \frac{1}{\mathfrak{A}}\cdot\frac{d\,v'}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta\,d\,p$$
$$+ \frac{T}{\mathfrak{A}}\,\frac{d}{d\,\vartheta}\left\{\left(\frac{d\,v'}{d\,\vartheta} + \mathfrak{A}\,\frac{d(\eta+\eta_1')}{d\,p}\right)d\,p\,d\,\vartheta + \left(\frac{d\,v'}{d\,\Xi_x} - m\,\omega_0\,\frac{d\,x_x}{d\,p}\right)d\,p\,d\,\Xi_x\right\}.$$

Von den in der Klammer enthaltenen Ausdrücken ist der erste nach (44) und (47) Null. Es ergiebt sich ferner aus den Gleichungen (43) und (46)

$$m\,\omega_0\,\frac{d\,x_x}{d\,p} = m\left\{\frac{d\,\mu_1}{d\,\Xi_x}\cdot\frac{\partial\,\zeta}{\partial\,p} - \frac{d\,\mu_1}{d\,p}\cdot\frac{\partial\,\zeta}{\partial\,\Xi_x}\right\}$$
$$\frac{d\,v'}{d\,\Xi_x} = -\,m\left\{\frac{d\,\mu_1'}{d\,p}\,\frac{\partial\,\zeta}{d\,\Xi_x} - \frac{d\,\mu_1'}{d\,\Xi_x}\cdot\frac{\partial\,\zeta}{\partial\,p}\right\}.$$

Somit ist auch der zweite Theil der Klammer Null und man erhält schliesslich

$$(58)\qquad d\,\Omega = \frac{1}{\mathfrak{A}}\cdot\frac{d\,v'}{d\,\vartheta}\cdot d\,\vartheta\,d\,p.$$

Digitized by Google

Ebenso ergiebt sich für die bei dem Kreisprocess (9) zugeführte Wärme

$$d\,\Omega = \frac{m\,\omega_0}{\mathfrak{A}}\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta\,d\,\Xi_x. \tag{59}$$

Wir haben uns im Vorhergehenden auf die Betrachtung von Kreisprocessen beschränkt, welche zwischen unendlich benachbarten Grenzen sich abspielen. Ihre Kenntniss genügt, um die bei beliebigen Kreisprocessen geleistete Arbeit zu berechnen. Um dieses zu zeigen, benützen wir eine graphische Darstellung der Veränderungen, indem wir auf drei zueinander rechtwinkligen Axen die Werthe von ϑ, p, Ξ_x abtragen; die Axe der Temperatur sei vertical. Einen beliebigen Kreisprocess stellen wir durch eine geschlossene Raumcurve s dar und legen durch sie eine beliebige Fläche F. Wir schneiden diese durch Horizontalebenen H, H_1 . . ., welche in dem Abstand $d\,\vartheta$ aufeinander folgen. Die Schnittcurven seien $A\,B$, $A_1\,B_1$, $A_2\,B_2$ . . . An Stelle des gegebenen Processes setzen wir eine Summe von Processen, bei denen die Flächen $A\,B\,B\,A_1$, $A_1\,B_1\,B_2\,A_2$ . . . der Reihe nach durchlaufen werden. Von den neuen Processen betrachten wir denjenigen, welcher sich zwischen den Curven $A\,B$ und $A_1\,B_1$ abspielt.

Die Curve $A\,B$ projiciren wir auf die durch $A_1\,B_1$ gehende Horizontalebene H_1 in **A B** und ziehen zwischen den Curven $A_1\,B_1$ und **A B** den polygonalen Zug $\alpha\,a_1\,\beta\,b_1\,\gamma\,c_1$ so, dass die Seiten $\alpha\,a_1$, $\beta\,b_1$, $\gamma\,c_1$ parallel der Axe p, die Seiten $a_1\,\beta$, $b_1\,\gamma$ parallel mit Ξ_x sind. Durch die Punkte α, β, γ ziehen wir Parallelen zu der Axe ϑ, und erhalten auf $A\,B$ die Schnittpunkte a, b, c und die Parallelogramme $a\,b\,b_1\,a_1$, $b\,c\,c_1\,b_1$. Durch a, b, c ziehen wir Parallelen zu den Axen p und Ξ_x, die sich in d und e schneiden; d projiciren wir nach δ, e nach ε und ziehen noch $\alpha\,\delta$, $\delta\,\beta$, $\beta\,\varepsilon$ und $\varepsilon\,\gamma$. Kreisprocesse bei constanter Temperatur liefern keine Arbeit, wir können somit die Wege $a\,b\,c$ und $c_1\,b_1\,a_1$ durch $a\,d\,b\,e\,c$ und $c_1\,\gamma\,b_1\,\beta\,a_1\,\alpha$ ersetzen. Lassen wir nun noch die Strecken $a\,a_1$, $b\,b_1$, $c\,c_1$, $a\,\alpha$, $b\,\beta$, $c\,\gamma$, $d\,\delta$, $e\,\varepsilon$, $\delta\,\beta$, $\varepsilon\,\gamma$, $\alpha\,\delta$ und $\beta\,\varepsilon$ je zweimal im entgegengesetzten Sinne durchlaufen, so ergiebt sich, dass an Stelle der ursprünglichen Wege treten können: entweder die Kreisprocesse:

$$a\,b\,b_1\,a_1\,a \quad \text{und} \quad b\,c\,c_1\,b_1\,b$$

oder die Kreisprocesse:

$$a\,d\,\delta\,\alpha\,a, \quad d\,b\,\beta\,\delta\,d, \quad \delta\,\beta\,a_1\,\alpha\,\delta,$$
$$b\,e\,\varepsilon\,\beta\,b, \quad e\,c\,\gamma\,\varepsilon\,e, \quad \varepsilon\,\gamma\,b_1\,\beta\,\varepsilon.$$

Der bei constanter Temperatur vor sich gehende Process $\delta\,\beta\,a_1\,\alpha\,\delta$ leistet keine Arbeit. Daher führt unsere Betrachtung zu dem Schluss, dass der Process $a\,b\,b_1\,a_1\,a$ zu ersetzen ist durch die Summen der Processe $a\,d\,\delta\,\alpha\,a$ und $d\,b\,\beta\,\delta\,d$. Nun sei

$$a\,d = d\,\Xi_x, \quad a\,\alpha = d\,\vartheta, \quad \alpha\,a_1 = d\,p.$$

Die Summe der Arbeiten ist:

$$d\,\Omega = -\,m\,\omega_0\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\,d\,\vartheta\,d\,\Xi_x - \frac{d\,v'}{d\,\vartheta}\cdot d\,\vartheta\,d\,p.$$

Bezeichnen wir den Inhalt von $a\,b\,b_1\,a_1$ durch $d\,f$, seine Normale durch n, so ist

$$d\,\Omega = -\left\{m\,\omega_0\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\cos(n,p) + \frac{d\,v'}{d\,\vartheta}\cos(n,\Xi_x)\right\} d\,f.$$

Die Arbeit, welche bei dem ganzen durch die Raumcurve s dargestellten Kreislauf geleistet wird, ist somit

$$(60) \qquad \Omega = -\int_F \left\{m\,\omega_0\,\frac{d\,x_x}{d\,\vartheta}\cos(n,p) + \frac{d\,v'}{d\,\vartheta}\cos(n,\Xi_x)\right\} d\,f,$$

wo die Integration sich über alle Elemente der Fläche F hin erstreckt. Die so für die Arbeit gewonnene Gleichung enthält die Entropie nicht, während in dem ursprünglichen Ausdruck durch ein über den Rand von F sich erstreckendes Integral nach (49) ein von der Entropie abhängendes Glied auftritt.

Nekrolog.

Hermann von Helmholtz,

geboren zu Potsdam am 31. August 1821, ist am 8. September 1894 in Charlottenburg verschieden.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1894. ANNALEN № 12.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 53.

1. *Ueber freiwillige Bildung von hohlen Blasen, Schaum und Myelinformen durch ölsaure Alkalien und verwandte Erscheinungen*[1]*), besonders des Protoplasmas; von G. Quincke.*

(Hierzu Taf. VIII A Fig. 1—27.)

§ 1. Eigenschaften der ölsauren Salze.

Die Salze der Oelsäure mit den Alkalien sind bisher wenig untersucht.

Nach Heintz[2]) bilden die Salze der Oelsäure mit K, Na, NH_4 mit wenig Wasser schleimige oder gelatinöse Massen, welche in wenig heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Durch viel Wasser werden sie zersetzt in niederfallende saure Salze und freies Alkali.

Neutrales ölsaures Kali (15 Theile Kali und 85 Theile Oelsäure) zieht schon aus der Luft Feuchtigkeit an; neutrales ölsaures Natron ebenfalls, aber in geringerem Grade.[3])

Zweifach ölsäures Kali ist eine schleimige oder gallertartige Masse, die in Wasser unlöslich ist, und dadurch nicht zersetzt wird, in Alkohol löslich ist.

Ich habe das Verhalten der ölsauren Salze, welche unbeständig sind und sich leicht zersetzen, in gewöhnlichen Probirröhrchen untersucht oder unter dem Mikroskope in Uhrglas-förmig ausgeschliffenen Objectträgern, die mit reinem Wasser gefüllt waren und in gewöhnlicher Weise mit einem dünnen Deckglase bedeckt wurden. Das ölsaure Salz wurde mit einem spitzen abgeschmolzenen Glasstäbchen in die Mitte der unteren Fläche des Deckglases gebracht, auf das Wasser

1) Im Auszuge mitgetheilt der Abtheilung für Physik der 62. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Heidelberg am 21. September 1889. Tageblatt dieser Versammlung. p. 204—207.

2) Heintz, Zoochemie. p. 439. 1853.

3) Löwig, Chemie d. org. Verb. 2. p. 203. 1846.

Digitized by Google

des Objectträgers gelegt und unter Umständen einem langsamen Strome neuer Flüssigkeit ausgesetzt, die man an den Rand des Deckglases brachte. Ein Streifen Fliesspapier am entgegengesetzten Rande des Deckglases beschleunigte diesen Flüssigkeitsstrom.

Zuweilen wurden Farbstoffe dem Wasser zugesetzt, um über den sauren oder alkalischen Charakter der gebildeten ölsauren Salze entscheiden zu können. Dabei durfte der Farbstoff die Oeloberfläche nicht unbeweglich machen, und musste sehr intensive Färbungen geben, um noch in den kleinsten Theilchen erkennbar zu sein. Alkanna und Lackmus färben für diese Zwecke meist nicht intensiv genug. Gewöhnlich habe ich Methylenblau oder Hektographentinte benutzt, oder eine alkoholische Lösung von Phenolphtalein, welche durch Alkalien intensiv roth gefärbt wird.

a) Die neutralen Salze der Oelsäure mit K, Na, NH_4 wurden erhalten durch Erwärmen von Oelsäure mit (gewöhnlich 10procentiger) kaustischer Lauge der betreffenden Alkalien. Es wurde allmählich soviel Alkali zugesetzt, bis die alkoholische Lösung von Phenolphthalein anfing, eine röthliche Färbung zu zeigen.

b) Die neutralen Salze der Oelsäure mit K, Na, NH_4 sind in Alkohol löslich und scheiden sich daraus beim Eindampfen im Wasserbade oder durch Erkalten als feste Substanz, zuweilen in kleinen wenig beständigen Krystallen, ab.

c) Dieselben bilden mit wenig Wasser schleimige oder gelatinöse Massen. Mit mehr Wasser werden sie in niederfallende saure Salze und freies Alkali, das in Lösung bleibt, zersetzt. [1])

Bei Zusatz von ein paar Tropfen alkoholischer Lösung von Phenolphtalein zu einer verdünnten wässerigen Lösung von neutralen ölsauren Alkalien in Wasser tritt stets eine rothe Färbung auf. Beim Erwärmen schleimiger, in wenig Wasser gelöster, Massen von neutralen ölsauren Alkalien zeigen sich oft rothe Schlieren, die allmählich wieder verschwinden; ein Beweis, dass die Zersetzung an einzelnen Stellen auftritt und sich später wieder neutrales Salz zurückbildet.

1) Nach den neuesten Untersuchungen von Krafft und Stern (Ber. Deutsch. Chem. Ges, 27. p. 1755. 25. Juni 1894) bilden sich keine basischen ölsauren Salze.

d) Bei längerer Berührung mit Wasser zerfallen auch die sauren Salze in Oelsäure, die sich in kleinen flüssigen Kügelchen abscheidet und an der Flüssigkeitsoberfläche ansammelt, und in eine schleimige oder gelatinöse Masse von in Wasser gelöstem neutralen ölsauren Salz. Diese schleimige Masse löst sich in mehr Wasser unter Abscheidung von Oelsäure zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit.

e) Während die Oelsäure die kohlensauren Alkalien in wässriger Lösung zersetzt und mit den Alkalien ölsaure Salze bildet, so zersetzt doch umgekehrt Kohlensäure, durch eine wenig trübe wässerige Lösung von (ursprünglich) neutralem ölsauren Kali, Natron oder Ammoniak geleitet, diese Salze. Die Lösung trübt sich zunächst stark durch feste Theilchen von schwer löslichen sauren ölsauren Salzen. Nach mehreren Stunden sammeln sich Oelsäurekugeln an der Flüssigkeitsoberfläche an.

f) Ebenso werden durch Wasser gefällte und dann in Wasser aufgeschwemmte Krystalle oder feste Theilchen von saurem ölsauren Kali oder Natron beim Durchleiten von Kohlensäure specifisch leichter und sammeln sich, wohl wegen der Bildung von specifisch leichterer Oelsäure, an der Flüssigkeitsoberfläche an.

Gleichzeitig bildet sich aber auch ein in Wasser leicht lösliches ölsaures Salz, das sich an der Grenze von Luft und Wasser ausbreitet, die in Wasser suspendirten Seifenkrystalle nachzieht und an der benetzten Wand des Probirröhrchens mehrere Centimeter in die Höhe zieht.

g) Im allgemeinen entstehen bei Zusammenbringen von viel Alkali mit wenig Oelsäure in Wasser leicht lösliche ölsaure Salze; bei wenig Alkali und viel Oelsäure in Wasser schwerlösliche oder unlösliche saure ölsaure Salze.

h) Krystalle oder feste Massen von neutralem ölsauren Kali, Natron oder Ammoniak sind in erheblicher Menge in reiner Oelsäure löslich, welche dadurch ihr specifisches Gewicht vergrössert und specifisch schwerer als Wasser werden kann.

i) Trockene Oelsäure bleibt in Berührung mit trockenem Methylenblau farblos.

Dagegen speichert Oelsäure aus Wasser, in dem Methylenblau aufgelöst ist, blauen Farbstoff auf.

Lässt man in Capillarröhren von 0,5 bis 2 mm Durchmesser nacheinander Wasser mit Methylenblau ($^1/_{500}$, $^1/_{5000}$, $^1/_{500000}$) und Oelsäure aufsaugen, sodass gleichlange Fäden beider Flüssigkeiten miteinander in Berührung sind, und schützt dieselben durch eine Blechkappe vor der Einwirkung des Lichtes, so speichert die Oelsäure, wenn in ihr ölsaures Kali, Natron oder Ammoniak aufgelöst sind, den blauen Farbstoff schneller auf, als reine Oelsäure. Unter Einwirkung des Lichtes verschwindet die blaue Färbung in der reinen Oelsäure eher, als in der alkalihaltigen Oelsäure. Aber auch in letzterer kann schon während der Beobachtung bei intensivem Sonnenlichte die Färbung merklich schwinden.

Auch ölsaures Natron speichert aus Wasser mit Methylenblau Farbstoff auf und zeigt eine tiefblaue, grünlichblaue oder weisslichblaue Färbung, jenachdem das Salz Säure im Ueberschuss enthält, neutral oder reicher an Alkali ist.

Das Absorptionsspectrum des Wassers mit Methylenblau zeigt zwei dunkle Streifen im Roth und Gelb für die Wellenlängen 660 und 606 Milliontel Millimeter. Das Absorptionsspectrum der Oelsäure, welche Methylenblau aus Wasser aufgespeichert hat, zeigt die beiden Absorptionsstreifen nach Blau verschoben und den brechbareren Streifen matt oder gar nicht. So findet man zwei dunkle Streifen für die Wellenlänge 657 und 571 oder einen dunklen Streifen bei der Wellenlänge 652 bis 642.

Oelsäure, welche ölsaures Kali, Natron oder Ammoniak aufgelöst enthielt, zeigte einen dunklen Streifen bei Wellenlängen zwischen 660 und $647 . 10^{-6}$ mm bei Kali; zwei dunkle Streifen bei 654 bis 641 oder auch bei 596 und 522 bei Natron; und zwei ineinander übergehende dunkle Streifen für Wellenlängen zwischen 640 und 632 bei Ammoniak. In letzterem Falle war der nach Roth zu gelegene Streifen dunkler, als der nach Blau zu gelegene.

Im Absorptionsspectrum des Wassers mit Methylenblau fehlt der dunkle Streifen im Gelb, wenn das Wasser ölsaures Natron enthält. Der dunkle Streifen in Roth verbreitert sich nach dem Blau zu, und zwar um so mehr, je mehr Alkali und je weniger Oelsäure vorhanden ist.

Diese Färbungen durch Methylenblau erleichtern die Be-

obachtung der Zersetzung und der Erscheinungen, welche ölsaure Alkalien bei Zusammenbringen mit Wasser zeigen.

k) In ähnlicher Weise speichert alkalihaltige Oelsäure unter einem Deckglas auf einem Objectträger aus methylenblauhaltigem Wasser schneller und mehr blauen Farbstoff auf, als reine Oelsäure.

l) In der alkalihaltigen Oelsäure, welche man an einem Deckglas haftend mit Wasser in einem Uhrglasobjectträger in Berührung bringt, entstehen nach einigen Stunden kugelförmige farblose Hohlräume, welche in reiner Oelsäure nicht auftreten.

Diese kugelförmigen Hohlräume enthalten entweder Flüssigkeit oder doppeltbrechende Krystalle. Die optischen Mittellinien oder Axen dieser Krystalle sind meist radial angeordnet, da sie zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen im Polarisationsmikroskop ein dunkles Kreuz parallel der Polarisationsebene der Prismen zeigen, das beim Drehen der Kugeln seine Lage nicht ändert (Fig. 11 Taf. VIII).

Solche kugelförmige mit Flüssigkeit oder radial angeordneten Krystallen gefüllte Hohlräume entstehen auch, wenn man kleine Krystalle von reinem neutralen ölsauren Natron einen Tag lang mit Wasser in Berührung lässt unter einem Deckglas, dass durch zwei untergeschobene Deckglasstreifen vom Objectträger getrennt ist. Das neutrale ölsaure Natron zerfällt also bei längerer Einwirkung von Wasser; es entstehen flüssige Oelsäure, in Wasser lösliches Alkali oder Seife, und ein neues ölsaures Salz, das stärker doppeltbrechend als das ursprüngliche neutrale Salz ist, und vielleicht Krystallwasser enthält.

Ich konnte für diese Versuche reine Oelsäure und reine Krystalle von neutralem ölsauren Natron verwenden, die ich der Güte des Hrn. Professor Krafft verdankte.

Käufliche, angeblich reine, Oelsäure und aus ihr dargestellte ölsaure Alkalien verhielten sich im wesentlichen ebenso.

Eine Ausnahme bildete eine angeblich reine Oelsäure, welche aus methylenblauhaltigem Wasser den blauen Farbstoff nur äusserst langsam aufspeicherte, sich dagegen sehr schnell und tiefblau färbte, wenn in ihr neutrale ölsaure Alkalien aufgelöst waren.

Schwach blaugefärbte ammoniakhaltige Oelsäurekugeln konnten durch Einwirkung von verdünntem kaustischen Ammoniak entfärbt werden. Bei längerer Berührung mit Wasser trat dann die blaue Farbe wieder hervor, wohl weil das Wasser der Oelsäure wieder Ammoniak entzogen hatte.

§ 2. Freiwillige Bildung von Blasen und Schaum durch ölsaure Salze.

Oelsäure, welche ölsaures Kali, Natron oder Ammoniak gelöst enthält, bildet mit Wasser in Berührung gebracht an der Oberfläche sofort eine feste Haut von saurem ölsauren Salze. Diese feste Haut zerfällt bei längerer Berührung mit Wasser in Oelsäurekügelchen, kleine feste Theilchen von saurem ölsauren Salz, die oft als federartige Büschel, seltener als faserige Bänder von Krystallen erscheinen (Fig. 1 Taf. VIII) und eine schleimige gelatinöse Masse von neutralem ölsauren Alkali, in der kleinere und grössere Oelsäurekügelchen vertheilt sind. Die optische Mittellinie liegt parallel der Längsrichtung dieser Krystalle. Die Krystallnadeln lösen sich leichter in Wasser, als die bandförmigen Krystalle.

Die gelatinöse Masse bildet bei längerer Einwirkung von Wasser hohle, von Kugelflächen begrenzte, Blasen mit flüssiger oder fester Oberfläche und 0,2 mm oder kleinerem Durchmesser (Fig. 2 u. 3 Taf. VIII). Die festen Wände der kugelförmigen Blasen sind, wenn das Wasser Methylenblau enthielt, tiefblau gefärbt, also wohl aus flüssiger Oelsäure entstanden, die ölsaures Alkali und Methylenblau gelöst enthielt und sich bei Berührung mit Wasser mit einer festen Haut von saurem ölsauren Salz überzog.

Manche Oelsäurekugeln oder Blasen werden bei Zubringen von Wasser mit Methylenblau nicht blau gefärbt, weil diese feste Haut von saurem ölsauren Alkali die Aufnahme des Farbstoffs verhindert.

Mehrere, ja hundert solcher Blasen können zusammenhängen oder ineinander geschachtelt sein und dadurch grössere oder kleinere Schaummassen bilden, mit flüssigen oder festen Zwischenwänden, die aus flüssiger Oelsäure oder aus festem saurem ölsauren Salz bestehen. In diesen Zwischenwänden sind unzählige kleine, massive, von Kugelflächen begrenzte

Linsen oder Kügelchen von Oelsäure abgelagert. Lösen sich bei weiterer Einwirkung des Wassers die festen Zwischenwände, so werden sie durch solche aus flüssiger Oelsäure ersetzt, auf denen die kleinen, jetzt beweglichen, Oelsäurekügelchen durch Capillarkräfte zusammengezogen werden, und sich zu Hunderten dicht nebeneinander lagern, ähnlich wie die Schaumblasen auf einer Wasserfläche zusammenlaufen (Fig. 2—4 Taf. VIII).

Diese beweglichen Zwischenwände der Schaumblasen können bei ihrer Entstehung neue geschlossene Kugeloberflächen oder neue, hohle, mit wässeriger Flüssigkeit gefüllte Blasen bilden. Die aus flüssiger Oelsäure bestehenden Zwischenwände der Schaumblasen können aber auch platzen, wenn frisch gebildete Seifenlösung sich auf ihnen ausbreitet. Dann vereinigen sich mehrere Blasen zu einer einzigen, und ziehen die benachbarten schleimigen Massen oder Oelsäurekügelchen mit sich fort.

Zuweilen sind die Oelsäurehüllen der Blasen oder die Zwischenwände des Schaumes so dick, dass sie unter dem Mikroskop leicht zu erkennen sind.

Oft sind die Zwischenwände aber unsichtbar und selbst mit den stärksten Vergrösserungen nicht wahrzunehmen. Man erkennt aber ihr Vorhandensein dadurch, dass sie strömenden Flüssigkeitsmassen einen Widerstand entgegensetzen und deren Strömungsrichtung ändern; oder daran, dass die kleinen in ihnen vertheilten Oelsäurekügelchen (von 0,01 bis 0,001 mm oder noch kleinerem Durchmesser) auf Kugelschalen vertheilt sind, oder sich auf Kugelflächen verschieben und in kreisförmigen oder elliptischen Bahnen bewegen. Ja, die beweglichen und unsichtbaren Zwischenwände können, indem sie sich durch Capillarkräfte contrahiren, mit den in ihnen vertheilten Oelsäurekügelchen in entgegengesetzter Richtung der Wasserströmung unter dem Deckglas fortgezogen werden.

Die so gebildeten Zwischenwände oder Kügelchen von flüssiger Oelsäure enthalten natürlich ölsaures Alkali, speichern das im umgebenden Wasser etwa enthaltene Methylenblau auf, werden dadurch tiefblau gefärbt und sind dann leichter erkennbar.

Häufig haben sich einzelne Zwischenwände der Blasen oder des Schaumes gelöst, sind geplatzt und fehlen. Andere

sind festgeblieben, und dann sieht man sehr charakteristisch gestaltete zusammengebackene Stücke von Kugelflächen, in denen kleine Oelsäurekügelchen vertheilt sind, im Wasser umherschwimmen (Fig. 5 und 4).

Bei dem Uebergange der Blasenhüllen aus dem festen in den flüssigen Zustand bildet sich wässerige Seifenlösung, welche sich auf der Grenzfläche von flüssiger Oelsäure und wässeriger Flüssigkeit ausbreitet und dadurch lebhafte Bewegungen der in der Oelsäurehaut vertheilten Oelkügelchen und Wirbelbewegungen in der benachbarten Flüssigkeit erzeugt. Dabei platzen häufig die Oelsäurehüllen, die Bildung der wässerigen Seifenlösung und die Ausbreitung dauern fort und veranlassen kleine Verschiebungen[1]) oder zitternde Bewegungen der kleinen Oelsäurekügelchen, ähnlich der sogenannten Brown'schen Molecularbewegung.[2])

Die Erscheinungen haben grosse Aehnlichkeit mit der Blasenbildung und der Bewegung der Körnchen bei einem Infusionsthierchen (Stentor), das durch Quetschen mit einem Deckglas oder durch electrische Inductionsschläge zu Grunde gegangen ist.

Die Wasserströmung kann die Hohlkugel mit flüssiger oder fester Oberfläche auf dem Objectträger fortrollen, oder das Wasser kann an der durch ein Hinderniss festgehaltenen Blase vorbeifliessen. Dadurch werden der Oelsäurehülle und dem Inhalt der Blase wirbelnde Bewegungen mitgetheilt und die festen Körnchen, Oelsäurekügelchen und kleinen Blasen im Innern und an der Oberfläche der Blase in besonderer Weise angeordnet.

Diese durch Wirbelbewegungen hervorgerufenen Bewegungserscheinungen sind denen analog, die ich früher ausführlich an anderer Stelle[3]) beschrieben und erklärt habe.

Die Bildung der kugelförmigen Blasen mit festen oder flüssigen Wänden erklärt sich folgendermaassen:

---

1) Vgl. G. Quincke, Wied. Ann. **35.** p. 610. 1888.

2) Rob. Brown, Pogg. Ann. **14.** p. 294. 1828; S. Exner, Wiener Sitzungsber. **56.** II. p. 116. 1867.

3) G. Quincke, Pflüger's Arch. 1879. p. 135—144; Wied. Ann. **35.** p. 580—642. 1888.

Saure ölsaure Alkalien sind leicht in Oelsäure und sehr wenig in Wasser löslich. In wasserhaltiger Oelsäure werden sie also weniger löslich sein, als in wasserfreier. Bei Berührung mit Wasser überzieht sich daher die alkalihaltige Oelsäure mit einer festen Haut von saurem ölsauren Alkali.

Bleibt die Oelsäure, welche ölsaure Salze gelöst enthält, längere Zeit mit Wasser in Berührung und nimmt Wasser auf, so scheiden sich an vielen Stellen im Innern der Oelsäure Theilchen von ölsaurem Salz (mit Krystallwasser?) ab, die weiter Wasser anziehen und dadurch mit wässeriger Flüssigkeit gefüllte, von Kugelflächen begrenzte Hohlräume, von 0,04 mm und kleinerem Durchmesser, bilden.

Bei reiner Oelsäure fehlt die Bildung dieser Hohlräume ganz oder tritt nur äusserst langsam auf durch zufällige Aufnahme alkalischer Substanz aus der Luft (NH_3) oder aus dem Glase der Objectträger und Deckgläser.

Findet die Ausscheidung der Seifentheilchen und Bildung der Hohlräume durch diffundirendes Wasser in der flüssigen Oelsäurehülle einer kugelförmigen Blase statt, so bilden sich zahlreiche kleine, hohle, mit Seifenlösung gefüllte und von einer dünnen Oelsäurehaut begrenzte Linsen, die in der Oelsäurehaut der ursprünglich grösseren Blase vertheilt sind. Hat die Concentration der Seifenlösung in den Hohllinsen eine bestimmte Verdünnung erreicht, so bildet sich wieder festes saures Salz, die Oelsäurehaut wird an der Oberfläche fest und erstarrt.

Löst sich bei weiterer Einwirkung des Wassers die äussere Hälfte der Hüllen an den kleinen Hohllinsen wieder auf, so bleibt ein kugelförmiges Gerüst von fester Seife mit concaven kugelschalenförmigen Vertiefungen zurück, die wie Pockennarben aussehen (Fig. 4).

Solche Pockennarben kommen ausser an geschlossenen Kugeloberflächen auch an den festen Zwischenwänden der Schaumblasen vor.

§ 3. Wanderung der flüssigen Oelsäurekügelchen und festen Seifentheilchen in der umgebenden wässerigen Flüssigkeit.

Bringt man ölsaure Alkalien an der unteren Fläche eines Deckglases in Berührung mit Wasser auf einem Objectträger,

das nur wenig Methylenblau (1 : 100 000 bis 1 : 1000 000) gelöst enthält, so bildet sich sofort um die feste, flüssige oder gelatinöse Seifenmasse eine farblose Zone, die von einer stark blau gefärbten Zone umgeben ist. In dieser blauen Zone scheiden sich sehr bald tiefblaue Kügelchen von Oelsäure und ölsaurem Alkali und kleine tiefblaue feste Theilchen und federartige Krystallbüschel von saurem ölsaurem Salz ab. Die centrale Seifenmasse erscheint meist braungelb und enthält freies Alkali, da sich im allgemeinen Methylenblau in ihr entfärbt und sie bei Zusatz von Phenol-Phtalein an vielen Stellen rosa gefärbt erscheint. Nach längerer Zeit dringt der blaue Farbstoff in die centrale Seifenmasse ein und färbt einzelne Stellen blaugrau, blau oder tiefblau, neben denen die rosa Färbung durch Phenol-Phtalein fortbestehen kann.

Es bilden sich also durch Einwirkung des Wassers wieder saure Salze und freies Alkali. Erstere verbreiten sich schneller in dem umgebenden Wasser als letztere.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die blauen Oelsäurekügelchen oder festen Seifentheilchen in dem umgebenden Wasser sich verbreiten oder wandern, ist verhältnissmässig gross und kaum durch gewöhnliche freie Diffusion zu erklären.

Ich glaube, dass auf der nach dem reinen Wasser zugekehrten Seite der abgeschiedenen Oelsäuretheilchen flüssige Seifenlösung entsteht, sich an der Oberfläche der Oelsäure ausbreitet und die Oberflächenspannung oder den capillaren Druck verkleinert. Indem diese Ausbreitung sich periodisch wiederholt und Wirbelbewegungen in der umgebenden Flüssigkeit erzeugt, werden dann die in der wässerigen Flüssigkeit suspendirten Oelsäurekügelchen oder die mit einer dünnen Oelsäurehaut bekleideten festen Seifentheilchen nach dem Ausbreitungscentrum, d. h. nach aussen getrieben, wie ich früher[1]) nachgewiesen habe.

§ 4. Myelinformen mit flüssiger Oberfläche.

Bringt man reine Oelsäure an der unteren Fläche eines Deckglases in Berührung mit Wasser in einem Uhrglas-Objectträger, welches Kali, Natron oder Ammoniak enthält,

1) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 608. 1888.

Digitized by Google

und ersetzt nach einiger Zeit die wässerige Lösung des Alkali durch eine weniger concentrirte Lösung oder durch reines Wasser, so treten an der Grenzfläche von Oelsäure und wässeriger Flüssigkeit die zuerst von Virchow[1]) beschriebenen merkwürdigen Myelinbildungen auf, kolbenartige Auswüchse oder doppeltcontourirte Massen von eigenartiger Gestalt, die aus doppeltbrechenden Krystallen oder einer zähflüssigen Masse von ölsaurem Alkali (Seife) in einer Hülle von flüssigem Fett oder Oelsäure bestehen (Fig. 5, 6, 7).

Durch Diffusion nimmt das flüssige Fett Wasser auf und gibt es an die Seife ab, die dadurch einen grösseren Raum einnimmt und bei weiterer Wasseraufnahme neues alkaliärmeres Salz und freie Oelsäure bildet und schliesslich die in § 2 beschriebenen Erscheinungen zeigt.

Diese Myelinmassen haben ein wenig grösseres specifisches Gewicht, als die umgebende wässerige Flüssigkeit. Die glatte Oberfläche dieser Myelinbildungen hat das Bestreben, Kugelform anzunehmen. Bei Gegenwart von Methylenblau und Phenol-Phtalein erscheinen die verschiedenen Partien einer solchen Myelinmasse blau oder roth gefärbt, wie dies in Fig. 8—10 angedeutet ist. Normal zu der glatten Oberfläche steht die optische Axe oder Mittellinie vieler nebeneinander gelagerter Seifenkrystalle, wie E. v. Brücke[2]) zuerst nachgewiesen hat. Doch sind die Krystalle, deren Menge sehr schwankt, manchmal auch anders orientirt. Zuweilen zeigen die Krystalle zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen Polarisationsfarben mit schwarzem Kreuz; zuweilen ist nur eine geringe oder gar keine Doppelbrechung zu erkennen.

Diese Myelinbildungen mit doppeltbrechenden Krystallen treten auch auf, wenn man feste oder flüssige Massen von neutralem oder saurem ölsauren Alkali oder wenn man ölsaure Alkalien, in reiner Oelsäure gelöst, mit Wasser in Berührung bringt. Jedoch ist die Menge doppeltbrechender Krystalle geringer, als wenn man erst concentrirte alkalische Flüssigkeit

1) R. Virchow, Virchow's Arch. **6.** p. 571. 1854. Myelinbildung bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf reine Oelsäure beobachtete schon Neubauer, Virchow's Arch. **36.** p. 303. 1866.

2) E. v. Brücke, Wien. Sitzungsber. **79.** III. p. 267. 1879.

Digitized by Google

auf Oelsäure einwirken lässt und die alkalische Lösung dann durch verdünnte Lösung oder reines Wasser ersetzt.

Mit Phenol-Phtalein erscheinen diese Krystalle häufig rosenroth zwischen zwei mit Methylenblau tiefblau gefärbten Oelsäurehüllen. Sie scheinen sich mit Ammoniak leichter zu bilden, als mit Kali oder Natron und bestehen wohl aus farblosen Krystallen von neutralem ölsauren Alkali (mit Krystallwasser?), die durch anliegende und zwischengelagerte Schichten von rothgefärbter Alkalilösung gefärbt erscheinen.

Unter Umständen sieht man in der wässerigen Flüssigkeit die von einer Oelsäurehaut umgebenen Krystalle langsam durch Anlagerung weiter wachsen und später zu einer zähen, schleimigen, feste Theilchen und Oelsäurekügelchen enthaltenden Masse sich auflösen.

In einzelnen Fällen scheinen die doppeltbrechenden Krystalle (Fig. 7 und 12) durch Wasseraufnahme in doppeltbrechende Krystalle anderer Krystallform überzugehen und dabei von einer Oelsäurehülle bedeckt zu bleiben. Bei dem Platzen der Oelsäurehülle lösen sie sich dann in Wasser auf.

Bei der Einwirkung des Wassers auf dasselbe ölsaure Alkali habe ich nacheinander vier verschiedene Arten doppeltbrechender Krystalle oder vier verschiedene Salze mit verschiedenem Oelsäure- oder Krystallwassergehalt sich bilden sehen (Fig. 22, 9—11, 12, 1; vgl. unten § 6).

Nach einigen Stunden nimmt die Menge der doppeltbrechenden Krystalle in den Myelinbildungen ab. Es entstehen Oelsäureblasen mit geringer Oberflächenspannung und sehr zähflüssigem Inhalt, einer concentrirten wässerigen Lösung von ölsauren Alkalien. Eine geringe Strömung der umgebenden wässerigen Flüssigkeit oder ein Neigen des Objectträgers genügt, um diese Oelsäureblasen zu deformiren und zu dicken oder dünnen, mit einer Oelsäurehaut bekleideten, Fäden auszuziehen. Die Fäden sind an dem einen Ende gewöhnlich von Kugelflächen begrenzt. Die Oberfläche der Fäden hat das Bestreben, möglichst klein zu werden, kann aber wegen der eingelagerten festen Seifenmassen und wegen des zähflüssigen Inhaltes nur langsam, oft nur äusserst langsam, diesem Bestreben folgen (Fig. 13—16).

Oft kommen auch Oelsauremassen mit grösserem Gehalt

Digitized by Google

an ölsaurem Kali mit wässeriger alkaliarmer Flüssigkeit in Berührung und es entsteht an der Oelsäureoberfläche eine feste Haut von saurem ölsauren Salz, die erst nach längerer Zeit wieder in flüssige Oelsäure und in wässerige zähflüssige Lösung von neutralem ölsauren Alkali zerfällt. Letztere kann sich, abgesehen von der oben besprochenen Zersetzung, weiter in Wasser lösen, und die gebildete Seifenlösung sich an der Grenze von Oelsäure und wässeriger Flüssigkeit ausbreiten, indem die Oberflächenspannung der Grenzfläche von Oelsäure und Wasser (0,92 mg/mm für Oelsäure vom specifischen Gewicht 0,9036) durch die Ausbreitung sehr erheblich, nach meinen Messungen bis zu 84 Proc. des ursprünglichen Werthes, abnimmt.

Durch die Ausbreitung der Seifenlösung entstehen Wirbelbewegungen in der benachbarten Flüssigkeit und es kann neue alkalihaltige Oelsäure an die Grenze von Wasser und Oelsäure gebracht und eine neue feste Haut an dieser Grenze gebildet werden. Die Bildung einer festen und flüssigen Grenzfläche und die Ausbreitung der Seifenlösung können periodisch wiederkehren.

Die flüssige Oelsäurehaut nimmt Wasser aus der umgebenden wässerigen Flüssigkeit auf und gibt dasselbe an die zähflüssige Seifenlösung im Innern ab. Durch diesen Diffusionsvorgang nehmen das Volumen der Seifenlösung allmählich zu, die Zähflüssigkeit der Seifenlösung und die Dicke der Oelhaut allmählich ab.

Der periodische Wechsel des festen und flüssigen Zustandes der Oelhaut, welche die zähe schleimige Masse umgiebt, bringt im Verein mit der Diffusion des Wassers durch die flüssige Oelhaut und der Ausbreitung der Seifenlösung an der flüssigen Oeloberfläche eine Reihe höchst eigenartiger Erscheinungen hervor, die zum Theil schon von J. Plateau[1]) an Oelfäden oder Oelmassen in wässrigem Alkohol von gleichem specifischen Gewicht beschrieben worden sind.

Die Oberfläche der durch den Wasserstrom gestreckten und mit einer flüssigen Oelsäurehaut bedeckten Myelinbildungen

1) J. Plateau, Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur. 2me sèr. p. 90 et fig. 30. Mém. d. Belg. 23. 19. Mai 1847; auch sèr. 4—11; 1847—1868.

Digitized by Google

oder der mit zäher wässriger Seifenlösung gefüllten Oelröhren erstarrt an einzelnen Stellen, macht hier den mit der Oelhaut bekleideten Flüssigkeitscylinder unbeweglich und so entstehen Biegungen oder Knickungen in dem Cylinder oder hohlen Oelrohr, während gleichzeitig noch die Krystallbildung im Innern der Oelsäurehaut fortschreiten kann. Fig. 13 zeigt diese Erscheinungen zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen, Fig. 14 ohne Nicol'sche Prismen.

Bleibt ein Theil der Grenzfläche der Oelhaut fest, ein anderer Theil beweglich, so zieht sich der letztere zu einer Hohlkugel zusammen. So entstehen am Ende oder in der Mitte hohler Oelfäden Hohlkugeln von derselben Gestalt, wie man sie durch Bearbeitung von Glasröhren vor der Glasbläserlampe erhält. Dieselben bestehen aus einer Hülle von Oelsäure mit wässriger Seifenlösung gefüllt. (Fig. 14 b e und Fig. 16).

Die Ausbreitung von Seifenlösung an der Oberfläche der zähen Oelhaut kann die Oelblase längs des hohlen Flüssigkeitscylinders verschieben und an andere Stellen der hohlen Oelröhre bringen, oder es können dadurch die kugelförmigen Blasen wieder gestreckt und zu Oelröhren ausgezogen werden, sodass eine einzige Oelröhre ohne Anschwellungen zurückbleibt. Fig. 14, *a*—*b*; Fig. 14, *c*, *d*, *e*; Fig. 15; Fig. 16, *e*, *a*, *b*, *c*, *d*, zeigen aufeinanderfolgende Gestalten derselben Myelinmasse.

Indem die flüssige Oelsäurehaut Wasser aufnimmt und an den zähflüssigen Inhalt abgibt und dessen Volumen vermehrt und indem gleichzeitig an der Oberfläche der dünnen Oelsäurehaut nur eine geringe Oberflächenanspannung wirksam ist, verlängern sich die hohlen Oelfäden, schwellen gleichzeitig an und bilden schraubenförmige hohle Oelsäurefäden, Gebilde wie gedrehte Garnsträhnen oder geflochtene Haarzöpfe (Fig. 7).

Eine ähnliche Wirkung, wie die Ausbreitung der Seifenlösung, hat die Strömung der umgebenden wässrigen Flüssigkeit auf einen hohlen mit zähflüssiger Seifenlösung gefüllten Oelsäurefaden. Es können die hohlen Oelblasen, besonders wenn sie am Ende eine kugelförmige oder knotenförmige Anschwellung haben (Fig. 14 und 16) zu langen Oelröhren

Digitized by Google

ausgezogen werden und auf diese Weise viele Hundert der zartesten Oelfäden entstehen, die oft die sonderbarsten Verschlingungen zeigen und kaum noch mit den stärksten Vergrösserungen sichtbar sind, selbst wenn die Oelhaut Methylenblau aus der umgebenden Flüssigkeit aufgenommen hat, und dadurch tiefblau und leichter sichtbar geworden ist.

Die Oelsäurehaut und der Hohlraum der kugelförmigen oder langgestreckten Blasen und cylindrischen Röhren können dünner oder dicker sein, ja der Hohlraum kann unsichtbar sein oder ganz fehlen. Es entstehen dann auch noch Anschwellungen auf den Oelfäden, die sich längs der Fäden verschieben, ohne ihren gegenseitigen Abstand zu ändern, oder die mit ungleicher und die Richtung wechselnder Geschwindigkeit längs des Oelfadens fortlaufen und zu einer grösseren Anschwellung zusammenfliessen (Fig. 16).

Zuweilen treten die Veränderungen der Oeloberfläche schnell, zuweilen langsam auf, oder die Oberfläche erstarrt wieder und fixirt dann ein Zwischenstadium, welches bei der Umbildung gemeinschaftlicher Grenzflächen von Flüssigkeiten kaum sichtbar wird (Fig. 15).

Mit der fortschreitenden Einwirkung des Wassers auf die mit Oelsäure bekleideten ölsauren Alkalien tritt dann die oben § 2 beschriebene Bildung von hohlen Blasen oder Schaum mit festen oder flüssigen Zwischenwänden auf (Fig. 17 und 2, 3).

Aehnliche Oelsäurefäden, wie sie oben geschildert und in Fig. 14, 15, 16 abgebildet sind, entstehen auf den festen Zwischenwänden der Blasen und des Schaumes (§ 2), wenn diese unter Einwirkung des Wassers allmählich in flüssige Oelsäure und lösliches ölsaures Salz zerlegt werden. Die feinen Oelfäden (Fig. 21) zerfallen in eine Reihe nebeneinander gelagerter und mit den stärksten Vergrösserungen eben noch sichtbarer Oelsäurekügelchen, von 0,000135 mm Durchmesser oder noch kleiner, die auf den schwer beweglichen oder wieder erstarrten Zwischenwänden der Blasen festgehalten werden und eigenartig gestaltete, einreihige oder zweireihige Perlenschnüre bilden (Fig. 20). Meist haben die Perlen gleiche Grösse. Zuweilen wechselt die Grösse periodisch und bei einreihigen Schnüren ist die dritte, vierte oder fünfte Perle jedes Mal grösser, als die Uebrigen. Auch kommt ein

Digitized by Google

Wechsel in mehrfachen Perioden vor, der Art, dass 2 oder 3 Perlen nebeneinander grösser sind, als die benachbarten.

In einzelnen Fällen waren die Oelsäurekügelchen in Kreisen oder Sinuscurven auf der festen Oberfläche kugelförmiger Blasen angeordnet (Fig. 19).

Lösen sich die festen Hüllen der Blasen auf, so zerfallen die Perlenschnüre und vereinigen sich zu kleineren oder grösseren Oelmassen oder können auch wohl wieder mit alkalischer Flüssigkeit neues ölsaures Salz bilden.

§ 5. Myelinbildungen mit fester runzlicher Oberfläche.

Ausser den Myelinbildungen mit glatter flüssiger Oberfläche, wie sie in § 4 geschildert wurden, können nun auch Myelinformen mit fester runzliger oder wellenförmiger Oberfläche auftreten und bei Gegenwart von Methylenblau farblos, grünlich, blau oder tiefblau erscheinen.

Nach Virchow[1]) haben sie das Aussehen eingerollter Papierblätter oder Tafeln, sind doppeltcontourirt und von schönen welligen Linien überzogen. Ich möchte ihre Gestalt mit den runden Holzscheiben eines Brettspiels vergleichen, da die wellige Oberfläche nicht in Spirallinien, sondern in concentrischen Kreisen oder in vielen parallelen Curven angeordnet ist, die häufig die zartesten Zeichnungen bilden (Fig. 18 *c*, *d*). Aus methylenblauhaltigem Wasser speichern wohl einzelne dieser Curven oder Kreise mehr Farbstoff auf, als die benachbarten. Die Zusammensetzung dieser Kreise wechselt also periodisch, wenn man von Innen nach Aussen fortschreitet (Fig. 18).

Die Myelinbildungen mit fester Oberfläche entstehen aus denen mit flüssiger Oberfläche dadurch, dass die Oelsäurehaut, welche innen an die eingeschlossenen Seifenkrystalle, aussen an Wasser grenzt, Seifenkrystalle und Wasser auflöst und an der entgegengesetzten Seite wieder abgiebt. Beide Substanzen diffundiren durch die Oelsäurehaut in entgegengesetzter Richtung. Hat die Oelsäurehaut wenig ölsaures Alkali aufgelöst, so bleibt die Aussenfläche in Berührung mit Wasser flüssig und die Diffusion führt nur Wasser von Aussen durch die

1) R. Virchow, Virchow Arch. 6. p. 563.

dünne Oelsäurehaut zu den von ihr eingeschlossenen Seifenkrystallen, die sich allmählich zu einer schleimigen Flüssigkeit lösen.

Enthält die Oelsäurehaut viel ölsaures Alkali aufgelöst, so bildet sich an ihrer ganzen Aussenfläche durch Berührung mit dem Wasser plötzlich eine feste Haut von schwerlöslichem sauren ölsauren Alkali, deren Volumen durch Aufnahme von Flüssigkeit aus der Umgebung zunimmt. Dadurch wird die dünne feste Haut runzlig und wellig und schiebt sich zusammen, ähnlich wie feste Lamellen, die sich auf Quecksilber oder Wasser bilden.[1])

Nach einiger Zeit zerfällt diese feste Haut wieder unter der Einwirkung des Wassers in flüssige Oelsäure und lösliche Seife oder Alkali. Durch Diffusion wird wieder Wasser zu den eingeschlossenen Seifenkrystallen geführt. Die gebildete Seifenlösung breitet sich an der Aussen- und Innenseite der Oelsäurehaut aus, erzeugt in der Oelsäurehaut und der angrenzenden Flüssigkeit Wirbelbewegungen und schiebt dabei die einzelnen, noch an der Oberfläche der Oelsäurehaut lagernden festen Theilchen von saurem ölsauren Alkali wie Eisschollen zusammen. Dadurch wird die neue Wasseraufnahme und Bildung von neuer Seifenlösung besonders an den Stellen der Oelsäurehaut mit frischer Oberfläche stattfinden. Wasseraufnahme, Ausbreitung flüssiger und Bildung fester Seife werden periodisch und die Oelsäure häuft sich mit den festen Seifentheilchen an bestimmten Stellen mehr an, als an anderen.

Die feste Haut, welche aus der ursprünglich flüssigen Oelsäurehaut entstanden ist, besteht also im Allgemeinen aus flüssiger Oelsäure und festen Seifentheilchen in periodisch wechselnder Dicke und Mischung. Die Oelsäure löst saures ölsaures Alkali auf und bildet ölsaure Salze mit um so weniger Basis je weniger Alkali; mit um so mehr Säure je mehr Oelsäure vorhanden ist. Je nach der Dicke der ursprünglichen Oelsäurehaut und der Menge der von ihr umhüllten Seifenkrystalle wird gar keine oder viel flüssige Oelsäure mit dem festen sauren ölsauren Salz gemengt sein und aus methylenblauhaltigem Wasser gar kein oder viel blauer Farbstoff auf-

1) G. Quincke, Wied. Ann. **35.** p. 562. 1888.

Digitized by Google

gespeichert werden, der dann unter Umständen die periodische Schichtung im Innern der festen Hülle noch mehr hervorheben kann (Fig. 18 und 17).

Ist ursprünglich wenig freies Alkali vorhanden, so entstehen keine Myelinbildungen mit glatter flüssiger Oberfläche und mit Seifenkrystallen oder gelatinöser Seifenlösung im Innern, sondern gleich die Myelinbildungen mit fester runzliger Haut.

Bei Zutritt von viel Wasser zerfallen auch diese festen Hüllen wieder in Oelsäure und ölsaure Salze und es kann freiwillige Blasen- und Schaumbildung stattfinden, wie es oben in § 2 geschildert wurde.

§ 6. Entstehung von Myelinbildungen, Blasen oder Schaum aus ölsäurehaltigen fetten Oelen.

Fette Oele, in denen ölsaure Alkalien aufgelöst sind, verhalten sich beim Zusammenbringen mit Wasser ähnlich wie alkalihaltige Oelsäure, indem sie Myelinformen, hohle Blasen und Schaum mit festen oder flüssigen Wänden bilden.

Eiweiss verhält sich dabei wie wässerige Alkalilösung, wie ich schon früher gezeigt habe.[1])

Bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf Olivenöl, dem $^1/_3$ Oelsäure zugesetzt war, traten die Krystalle in erheblicher Menge in den Myelinbildungen auf. Mit kaustischem Kali oder Natron bildeten sich unter denselben Bedingungen die Myelinformen langsamer und enthielten weniger doppeltbrechende Krystalle, als bei reiner Oelsäure.

Aehnlich verhielten sich Mandelöl oder Leberthran nach Zusatz von $^1/_3$ Oelsäure.

Bei Einwirkung von Ammoniak auf ölsäurehaltiges Olivenöl entstehen zuerst rautenförmige doppeltbrechende Seifenkrystalle (Fig. 22) von neutralem ölsauren Ammoniak, die sich in Wasser lösen und dann Myelinformen mit Krystallen bilden, deren optische Mittellinie normal zur Oberfläche der kugligen oder kolbenartigen Myelinformen steht (Fig. 10 und 11).

Aehnlich gestaltete rautenförmige Krystalle scheiden sich

1) G. Quincke, Wied. Ann. **35.** p. 622. 1888.

Digitized by Google

gleichzeitig mit einem flüssigen Fett aus alkoholischem oder ätherischem Eidotterextract ab. Man kocht hartes Hühnereigelb mit absolutem Alkohol aus, filtrirt und lässt den Eidotterextract auf einem Objectträger verdampfen. Diese Krystalle sind in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich.

Bringt man einzelne dieser rautenförmigen Krystalle in Eieröl oder Mandelöl vertheilt an der unteren Fläche eines Deckglases mit Wasser in einem Uhrglas-förmigen Objectträger in Berührung, so nehmen sie aus dem Oel Wasser auf, und bilden mit Oel bekleidete Hohlkugeln, die mit normal zur Oberfläche orientirten doppeltbrechenden Krystallen gefüllt sind (Fig. 11). Plötzlich erfolgt von diesem kugelförmigen Hohlraum aus eine Ausbreitung an der Oeloberfläche und jetzt sind im Wasser Myelinbildungen entstanden mit glatter flüssiger Oberfläche und gelatinösem Inhalt, die aus Wasser Methylenblau aufnehmen und aufspeichern können (Fig. 16).

Die rautenförmigen Krystalle aus dem Eidotterextract verhalten sich also, wie die ähnlich gestalteten Krystalle von ölsaurem Ammoniak. Beide scheinen identisch.

Oelsäurehaltige fette Oele in alkalihaltiger wässeriger Flüssigkeit zeigen im Innern bald feste Körnchen und kugelförmige Blasen, die aus fester und flüssiger Seife bestehen und leicht Wirbelbewegungen erkennen lassen, welche die Ausbreitung der gebildeten Seifenlösung an der Grenzfläche des Oeles und der wässerigen Flüssigkeit erzeugt. Diese Wirbelbewegungen können stundenlang dauern und die in Oel suspendirten Theilchen in bestimmter Weise anordnen, sodass staubfreie Räume entstehen, wie in Linsen aus wässerigem Alkohol, aus dem sich bei Verdunstung Harztheilchen abscheiden.[1])

§ 7. Feste Niederschlagmembranen aus sauren ölsauren Alkalien.

Während bei viel alkalischer Flüssigkeit und wenig Oelsäure Myelinbildungen, Blasen und Schaum mit flüssiger Oberfläche entstehen, bilden sich faltige, feste Niederschlagmembranen von saurem ölsaurem Alkali, wenn man Wasser,

1) G. Quincke, Wied. Ann. **35**. p. 605. 1888.

das wenig Alkali enthält, zusammenbringt mit Oelsäure oder ölsäurehaltigen fetten Oelen (Fig. 23—25).

Umgiebt diese Niederschlagmembran ein in Wasser lösliches neutrales oder basisches ölsaures Salz, so zieht dieses durch die Löcher der Niederschlagmembran Wasser an und es findet ein Diffusionsvorgang statt, wie bei den Niederschlagmembranen aus Ferrocyankupfer ($Cu_2Cy_4 + FeCy_2$) von Pfeffer.[1]) Das Volumen der flüssigen Seifenlösung nimmt durch Wasseraufnahme zu, die feste Hülle reisst, der Riss wird sofort wieder durch neugebildetes, unlösliches saures ölsaures Salz verstopft und so wächst das feste von der faltigen Hülle gebildete Säckchen unter fortwährender Formänderung.

Sinkt durch Wasseraufnahme und andauernde Zersetzung die Concentration der flüssigen Seifenlösung im Innern des festen Säckchens immer mehr und mehr, so hört schliesslich die Wasseranziehung und Volumenzunahme auf und es kann statt dessen sogar wieder eine Volumenabnahme eintreten. Fig. 25 zeigt ein solches Säckchen, das beim Zusammenbringen von Olivenöl mit Hühnereiweiss entstanden war, 0, 5, 6,5 und 30 Stunden nach seiner Entstehung. Hierbei scheint durch Contactwirkung das saure ölsaure Salz der festen Hülle die Ausscheidung von neuem festen Salz in dem Riss zu begünstigen. Wenigstens dauern der Diffusionsvorgang und die Formänderung der festen Hülle eine längere Zeit an, sobald sich zufällig einmal eine solche feste geschlossene Hülle gebildet hat.

Die periodisch wechselnde Bildung von flüssigen und festen Wänden bei Einwirkung von Oelsäure auf wässerige alkalische Flüssigkeit scheint durch eine ähnliche Contactwirkung begünstigt zu werden. Die Tendenz ist stets vorhanden, feste ölsaure Salze zu bilden. Sie entstehen aber erst durch plötzliches Zusammenbringen von Oelsäure mit alkalihaltigem Wasser oder durch plötzliche Concentrationsänderung der alkalischen Flüssigkeit, um bei längerer Einwirkung des Wassers wieder zu zerfallen.

1) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877. 8.

Digitized by Google

§ 8. Fliessende Krystalle.

Aehnliche Erscheinungen, wie sie in § 4 als Myelinformen beschrieben wurden, lassen sich an Benzoylcholesterin beobachten, wenn man dasselbe auf einem Objectträger unter einem Deckglase schmilzt und langsam erkalten lässt. Das merkwürdige Verhalten dieser Substanz unter dem Polarisationsmikroskop haben zuerst die Hrn. Reinitzer und O. Lehmann[1]) beschrieben. Der letztere hat dieselben als fliessende Krystalle bezeichnet.

Das Benzoylcholesterin bildet nach Reinitzer bei 178,5° geschmolzen eine klare Flüssigkeit, welche beim Abkühlen milchig trübe wird, vorübergehend eine violette und blaue Färbung annimmt und bei 145,5° zu einer weissen Masse erstarrt, die im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen farbige Krystallblättchen zeigt. Sucht man mit einer kleinen Gasflamme unter dem Objectträger diese Krystallblättchen eben zu schmelzen und diese Zwischentemperatur festzuhalten, so bilden sich zwischen den Krystallblättchen Kanäle mit Flüssigkeit, in denen ölige Streifen oder Kanäle mit scharfen Grenzlinien auftreten, die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen helle Stellen auf dunklem Grunde zeigen.

Diese Stellen halte ich für feste mit Flüssigkeit umhüllte Krystalle, ähnlich wie die Myelinformen § 4.

Ich habe diese Beobachtungen an Krystallen von Benzoylcholesterin wiederholt, welche ich meinem Freunde H. Landolt verdanke. Dieselben schmolzen bei 159° zu einer klaren Flüssigkeit, aus der bei 180° kleine Gasblasen aufstiegen. Beim Abkühlen wurde die Flüssigkeit milchig und erstarrte bei 155 bis 131° zu einer weissen Krystallmasse. Die capillare Steighöhe der Flüssigkeit oder die Oberflächenspannung der von Luft begrenzten Flüssigkeit war bei 159° ein Maximum. Dieselbe nahm beim Erwärmen auf 180° um $^1/_{40}$, beim Erkalten bis zum Erstarren um $^1/_{70}$ ab. Die einzelnen Messungen zeigten Schwankungen, da die Substanz bei wiederholtem Schmelzen und Erstarren sich zersetzte und etwas veränderte.

Wurden Krystalle dieser Substanz auf einem Objectträger

1) O. Lehmann, Ostwald's Zeitschr. 4. p. 468. 1889.

Digitized by Google

unter einem Deckglase geschmolzen und unter dem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen die Flüssigkeit während der Abkühlung beobachtet, so zeigten sich die oben erwähnten hellen Fäden mit scharfen Grenzlinien. Die hellen Stellen hatten die Form einer gekrümmten Leiter mit Sprossen. Zuweilen fehlten die Sprossen, oder ein Leiterbaum oder die Sprossen und ein Leiterbaum (Fig. 26). Die strömende Flüssigkeit biegt und streckt diese Fäden, wobei die Krystallmassen als helle Stellen mit polarisirtem Lichte sichtbar bleiben. Ab und zu marschirt eine Luftblase an einem solchen biegsamen Faden entlang, ähnlich wie an einem mit Seifenkrystallen gefüllten hohlen Oelsäurefaden der Myelinformen. In einzelnen Fällen habe ich auch schaumige Massen oder Blasen in der Flüssigkeit schwimmen sehen, deren Wände Krystalle enthielten. Eine kugelförmige Blase war durch drei unter 120° gegeneinander geneigte Scheidewände in drei Abtheilungen getheilt und wanderte längs eines biegsamen Fadens fort (Fig. 27). Oft hängen dunkle und helle Stellen eines Fadens zusammen, also Stellen ohne und mit Krystallmassen, und biegen und strecken sich unter dem Einfluss der Flüssigkeitsströmung.

Alle die eben beschriebenen Erscheinungen erklären sich durch eine dünne Flüssigkeitsschicht, die von der umgebenden Flüssigkeit verschieden und nicht mit dieser mischbar ist, sich aus der erkaltenden geschmolzenen Masse abgeschieden hat und als flüssige Haut die festen Krystalle umhüllt, ähnlich wie die Oelsäurehaut die Krystalle der Myelinformen umhüllt. Diese dünne Flüssigkeitshaut kann so geringe Dicke haben, dass sie mit einem Mikroskop gar nicht wahrzunehmen ist und ihr Vorhandensein nur durch die Erscheinungen bewiesen wird, die man an den schwimmenden Fäden beobachtet.

Wenn diese Krystalle in bestimmter Weise gegen die Grenzlinien der Fäden orientirt sind, so ist dies analog dem Verhalten der Seifenkrystalle, die sich meist mit der Längsrichtung oder der optischen Mittellinie normal gegen die umhüllenden Oelsäurelamellen gebildet haben; oder der Eiskrystalle, die sich aus ruhendem Wasser bilden und deren optische Axe normal zur freien Wasseroberfläche steht.

Die Dichtigkeit einer Flüssigkeit ändert sich in unmittel-

Digitized by Google

barer Nähe der Grenzfläche mit der Entfernung von dieser Grenze und ist in einer der Grenzfläche parallelen Fläche constant. Die Normale der Grenzfläche ist für die unmerklich dicke Grenzschicht der Flüssigkeit also ähnlich der krystallographischen Hauptaxe eines festen Krystalls. Es kann daher nicht auffallen, wenn durch Contact mit dieser flüssigen Grenzschicht die entstehenden Krystalle orientirt und gerichtet werden, ähnlich der Contactwirkung fester Krystallflächen (Glimmer), auf denen sich andere Krystalle (KJ) in bestimmter Lage absetzen, wie dies Frankenheim[1]) zuerst beobachtet hat.

Auch andere Thatsachen stimmen gut zu der Annahme einer solchen dünnen ölartigen Haut, die die Krystalle umhüllt. Diese flüssige Haut trennt die Krystallmassen von der sie aussen umgebenden Flüssigkeit, hindert das Ankrystallisiren neuer Krystallmassen und erklärt „das ausserordentlich geringe Wachsthumbestreben der Krystalle", welches Hr. O. Lehmann[2]) besonders hervorhebt.

Hr. O. Lehmann beobachtete ferner an Krystallen von Azoxyphenetol und Azoxyanisol, die er von Hrn. Gattermann in Heidelberg erhalten hatte, ähnliche Erscheinungen, wie an den Präparaten von Reinitzer. Wenn auch hier die kugelförmigen festen Krystallmassen von einer dünnen ölartigen Haut umhüllt waren, so musste bei grösserer Temperaturdifferenz zwischen Objectträger und Deckglas an der Oberfläche der Haut periodische Ausbreitung auftreten, die Kugel mit ihrem Inhalt an Krystallen und Flüssigkeit in Rotation kommen und bei grösseren Kugeln der Kern mehr und mehr gegen den Kugelumfang zurückbleiben, — genau wie es Hr. O. Lehmann[3]) beschrieben hat.

Auch die von demselben wahrgenommene Trennung der Krystallmassen in zwei Theile, deren jeder sofort wieder Kugelgestalt annimmt oder die mit dem Namen „Copulation von Krystalltropfen"[4]) bezeichneten Erscheinungen beim Zusammenfliessen zweier mit Krystallen gefüllten Kugeln finden

---

1) Frankenheim, Pogg. Ann. **37.** p. 521. 1836; **111.** p. 39. 1860.
2) O. Lehmann, Ostwald's Zeitschr. **4.** p. 472. 1889.
3) O. Lehmann, Wied. Ann. **40.** p. 413. 1890.
4) O. Lehmann, l. c. p. 417.

Digitized by Google

durch eine solche ölartige umhüllende Haut ihre ungezwungene Erklärung.

Azoxyanisol schmilzt nach Gattermann bei 116° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 134° in eine klare Flüssigkeit verwandelt. Ich habe nun Azoxyanisol, das ich der Güte des Hrn. Gattermann verdankte, in einem dünnwandigen, unten geschlossenen Glasfaden von 1 bis 3 mm Durchmesser zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen, indem ich den Glasfaden in ein Oelbad von 135° eintauchte. Zieht man den Glasfaden aus dem Oelbad heraus, so erkaltet der Inhalt und bildet eine trübe Flüssigkeit. Bei erneutem Eintauchen in das Oelbad dringt die Wärme langsam von Aussen nach Innen vor, ein Mantel von klarer Flüssigkeit umhüllt einen langen centralen Cylinder von trüber Flüssigkeit, der sich wie ein Wasserstrahl zu mehreren kugelförmigen Tropfen zusammenzieht. An der Grenze der klaren und der trüben Flüssigkeit ist also eine Oberflächenspannung thätig, die die Tropfenbildung bewirkt. Ob dabei die Oberflächenspannung der Berührungsfläche von klarer und trüber Flüssigkeit wirkt oder eine dünne Schicht fremder Flüssigkeit, welche die klare und trübe Flüssigkeit von einander trennt, ist schwer zu entscheiden. Jedenfalls bilden sich beim Abkühlen mehrere Flüssigkeiten, deren gemeinschaftliche Grenzfläche eine Oberflächenspannung besitzt, wie die Grenzfläche von Oelsäure und Wasser. Umhüllt und benetzt die eine dieser Flüssigkeiten die vorhandenen festen Krystalle, so müssen die oben beschriebenen Erscheinungen auftreten.

§ 9. Gallerte.

Die mit Myelinmassen, Oelfäden oder Oelblasen und Schaummassen gemengte wässerige Flüssigkeit verhält sich wie eine gallertartige Substanz, wie man sie mit Hausenblase, Leim, Agar-Agar oder durch Erhitzen von Hühnereiweiss auf 100° herstellen kann. Oelblasen und Schaummassen können dabei flüssige oder feste Wände haben.

Ich habe schon früher[1]) darauf hingewiesen, dass aufgequollene Stückchen Leim oder hartgekochtes Hühnereiweiss

---

[1]) G. Quincke, Wied. Ann. **35**. p. 578. 1888.

tagelang scharfe Ecken und Kanten behalten, während bei dickflüssigem Oel, Canadabalsam oder Pech die Kanten und Ecken allmählich rund werden. Letztere Substanzen sind also Flüssigkeiten mit sehr grosser Zähigkeit oder Klebrigkeit, erstere ein Gemenge von sehr dünnen, festen oder flüssigen Lamellen mit einer Flüssigkeit (Wasser oder Salzlösungen).

Die Dicke der dünnen, festen oder flüssigen, Zwischenwände einer Gallerte kann so gering sein, dass man dieselben mit dem Mikroskop nicht mehr wahrnehmen und auf ihre Existenz nur indirect schliessen kann aus den von ihnen hervorgerufenen Erscheinungen.

Mit dieser Auffassung von der Natur einer Gallerte erklärt sich der Widerstand, dem sie der Bewegung anderer Körper entgegensetzen. Mit dieser Auffassung stimmen ferner die elastischen Eigenschaften der Gallerte überein, welche bei elastischer Dehnung keine Volumenänderung zeigen, bei denen das Verhältniss von Quer- und Längendilatation 0,5 ist.[1]) Ferner spricht für diese Auffassung das Verhalten der Gallerte (geronnenes Hühnereiweiss, Leimgallerte) bei dem Durchleiten eines electrischen Stromes, welches E. du Bois-Reymond[2]) genauer untersucht hat. Die Gallerte verhält sich wie ein mit Wasser getränkter Thoncylinder, dessen festes Thongerüst aber durch biegsame, untereinander zusammenhängende, feste oder flüssige Zwischenwände ersetzt ist, längs deren Oberfläche durch electrische Fortführung der electrische Strom die wässerige Flüssigkeit in der Richtung der positiven Electricitätsströmung fortschiebt, dadurch die Zwischenwände in der Nähe der Kathode auseinandertreibt und das Volumen der ganzen gallertartigen Masse in der Nähe der Kathode vermehrt, in der Nähe der Anode verringert.

Uebrigens hat schon Guthrie[3]) eine wässerige Gallerte bezeichnet als einen mit flüssigem Wasser gefüllten Zellenbau eines festen Colloids; und eine Abkochung von Seife als eine Gallerte höherer Ordnung mit flüssigen Zwischenwänden und gasförmigem, anstatt flüssigem, Inhalt.

---

1) Thomson a. Tait, Nat. phil. (2. ed.) I. 2. p. 221; R. Maurer, Wied. Ann. 28. p. 650. 1886.

2) E. du Bois-Reymond, Berl. Monatsber. 1860. p. 875—876.

3) F. Guthrie, Phil. Mag. (5) 2. p. 219. 1876.

Digitized by Google

§ 10. **Seifenwasserlamellen; Plateau'sche Glycerinflüssigkeit.**

Die freie, von Luft begrenzte Oberfläche einer Flüssigkeit wird unbeweglicher, sobald eine dünne Schicht einer fremden Flüssigkeit sich auf derselben ausgebreitet hat, wie ich[1]) und Marangoni[2]) gezeigt haben. Später habe ich die Haltbarkeit der Emulsionen und des Schaumes in ähnlicher Weise durch eine dünne Haut fremder Flüssigkeit erklärt, die sich an der Grenzfläche von Oel und wässeriger Flüssigkeit oder an der Grenze von Seifenwasser und Luft ausgebreitet hat.[3])

Auch die scheinbare Unbeweglichkeit und grosse Haltbarkeit von Blasen und Lamellen aus Seifenwasser beruht, wie schon Marangoni hervorhob, auf einer geringen Menge Oelsäure, die sich durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf der Seifenlösung bildet, in Uebereinstimmung mit den § 1 beschriebenen Versuchen. Uebrigens entsteht auch schon ohne Kohlensäure durch längere Einwirkung von Wasser auf gelöstes neutrales ölsaures Alkali freie Oelsäure und freies Alkali, welches in Lösung bleibt, wie in § 1 gezeigt wurde. Diese Oelsäure überzieht in einer dünnen Haut die Grenzfläche von Seifenwasser und Luft und verkleinert die Oberflächenspannung der reinen Seifenlösung. Die zahlreichen kleinen, farbigen Streifen, welche häufig an der Oberfläche frisch geblasener Seifenblasen entstehen und sich auf derselben ausbreiten, rühren von dieser frisch gebildeten Oelsäure her. Ein jedes Loch in der dünnen Oelsäureschicht wird durch die Molecularkräfte wieder zugezogen, indem die Oberflächenspannung der reinen Seifenlösung in dem Loche grösser ist, als bei der mit einer Oelsäurehaut bedeckten Flüssigkeit.

Dass die Oelsäurehaut sich erst allmählich auf der reinen Seifenlösung bildet, beweisen auch die Versuche von Lord Rayleigh[4]), der an der frisch gebildeten Oberfläche von Strahlen aus reinem Wasser und Seifenwasser nahezu dieselbe Oberflächenspannung fand, während dasselbe Seifenwasser in

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **139.** p. 71. 1870.
2) C. Marangoni, Cimento (2) **5—6.** p. 255. 1872.
3) G. Quincke, Pflüger's Archiv 1879. p. 141; Wied. Ann. **35.** p. 589. 1888.
4) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **47.** p. 285. 1890.

Digitized by Google

Ogdoadisches und dionysisches Dreieckgebilde und Schwellenbezeichnung durch Dreiecke.

Aus diesen Gesichtspunkten ist das ägyptische Zeichen für Schwelle, Eingang, Tor, Pforte, Ausgang, Grenze, Rückseite und Hinterteil, das Dreieck, dem die Schwelle als Grundlinie zugehört, zu betrachten. Es ist ein Dreieck, das auf der Spitze steht, wie das Zeichen für Berg, Gebirge, Land, Fremdland, Ausland, Wüste, Ferne, Ausgang, Grenze, Rückseite, Hinterteil, Ende, Sterben, Tod, Totenreich, Begräbnis, Grab, Nekropolis, Begräbnisstätte, Totenstadt, Totenland, Totenreich, Totenwelt, Totenwohnung, Totenhaus, Totenhalle, Totenkammer, Totenkapelle, Totenstätte, Totenort

Sternphotographien zu erkennen, die Hr. Max Wolf in Heidelberg von dem grossen Nebelfleck um ζ Orionis[1]) oder von einzelnen Stellen an der Grenze der Milchstrasse, südlich von α Cygni[2]), erhalten hat. Die letztere Photographie ist nach einer Platte, die mir Hr. Wolf freundlich zur Verfügung gestellt hat, auf p. 619 abgebildet. Die Photographie des neuen spiralförmigen Nebelfleckes im Perseus von Hrn. Roberts[3]) lässt die Anordnung der benachbarten Sterne in Kreisen und Ellipsen ebenfalls sehr deutlich erkennen.

Bei diesen Sternphotographien fällt die Möglichkeit einer Täuschung durch die Phantasie vollständig fort, die bei weit voneinander entfernten Sternen nicht ausgeschlossen ist.

Die Kettenbildung der Gestirne, auf welche Hr. Max Wolf[4]) zuerst im Januar d. J. aufmerksam gemacht hat, würde auch analog mit Erscheinungen sein, die ich bei der Umwandlung der Myelinformen und der Entstehung der Oelschäume beobachtet habe.

Wenn man sich erinnert, dass schon vor einem halben Jahrhundert J. Plateau[5]) hingewiesen hat auf die Analogie zwischen der Rotation der Sonne und der Planeten, mit der Rotation einer grossen und vieler kleiner Oelkugeln um eine gemeinsame Axe, die in wässerigem Alkohol von gleichem specifischen Gewicht schweben, so haben wir jetzt eine neue Aehnlichkeit in der Anordnung der Materie des Weltraumes durch Kräfte, die in sehr grosser und in sehr kleiner Entfernung wirken. Vom Standpunkte der heutigen Physik, die den Kräften der Newton'schen Gravitation und den Molecularkräften ganz verschiedene Gesetze beilegt, erscheinen diese Analogien zufällig und willkürlich. Da man aber consequenterweise von endlichen Entfernungen ebenso zu unendlich grossen wie zu unendlich kleinen Abständen der wirkenden Massen übergehen kann, so liegt die Erwägung nahe, ob nicht am Ende doch, bei genauerer Kenntniss der Natur, dieser qualitative Unterschied zwischen unendlich weit und unendlich nahe

1) M. Wolf, Journ. Brit. Astron. Assoc. 1891. Nr. 5 u. 6.
2) M. Wolf, Knowledge **14**; 1. 10. 1892.
3) Roberts, Nature **50**. p. 231; 5. 7. 1894.
4) M. Wolf, Astron. Nachr. **135**. p. 3216—3217; 31. 1. 1894.
5) J. Plateau, Mém. de Belg. **16**. p. 30. § 23; 15. 1. 1842.

Digitized by Google

verschwinden wird. Beide Arten von Kräften müssten mit abnehmender Entfernung continuirlich ineinander übergehen, oder Theile eines allgemeineren, für alle Entfernungen passenden, Gesetzes sein. Aehnliche Grösse der wirkenden Kräfte und ähnliche Anordnung der Massentheilchen müssten sich wiederfinden, wenn man die Grösse der wirkenden Massentheilchen und ihre Abstände in demselben Verhältnisse um das Millionenfache oder Billionenfache vergrössert oder verkleinert.

Die grossen Massen der Fixsterne im unendlich grossen Weltraume und die kleinen Massen in den unendlich nahe gelegenen Molecülen der dünnsten Oellamelle einer Schaumblase oder einer organischen Zelle müssten dann ähnlich angeordnet sein und nach ähnlichen Gesetzen aufeinander wirken. Der jetzt bestehende Unterschied zwischen den in sehr grossen und in sehr kleinen Entfernungen wirkenden Kräften der Physik wäre verschwunden. Ob wir uns diesem Ziele eher nähern bei Erforschung der Erscheinungen des Fixsternhimmels oder der Oelschäume wird die Arbeit der kommenden Generationen entscheiden. Aber das Räthsel, wie todte und lebende organische Materien sich voneinander unterscheiden, wäre mit Erreichung dieses Zieles auch noch nicht gelöst.

§ 12. Das Protoplasma der organischen Natur.

Die im Vorstehenden §§ 1—8 beschriebenen Erscheinungen erklären sich aus der Oberflächenspannung an der Grenze heterogener Flüssigkeiten, Oelsäure und Wasser und deren Aenderung durch periodische Bildung und Ausbreitung von wässeriger Seifenlösung. Mit derselben periodischen Ausbreitung von Seifenlösung an der Grenze von Oel (mit freier Oelsäure) und alkalihaltigem Wasser habe ich schon 1879 [1]) die physikalische Erklärung gegeben für die freiwillige Bildung von Emulsionen und die amöbenartigen Bewegungen von Oeltropfen, welche Gad [2]) entdeckt und beschrieben hat. Ich zeigte ferner 1888 [3]), dass frei in Wasser schwebende, mit

1) G. Quincke, Pflüger's Arch. 1879. p. 129—144: Ueber Emulsionsbildung und dem Einfluss der Galle bei der Verdauung.

2) Gad, E. du Bois-Reymond, Archiv für Anat. u. Physiol. 1878. p. 181—205.

3) G. Quincke, Sitzungsber. der Berl. Akad. 12. 7. 1888. p. 791—804; Wied. Ann. **35.** p. 580—642. 1888.

Digitized by Google

einer Oelhaut bekleidete Körper oder Blasen durch periodische Bildung und Ausbreitung von Seifenlösung nach dem Ausbreitungscentrum verschoben werden. Grösse und Richtung der Verschiebung hängen von den in der Nähe des Ausbreitungscentrums gelegenen festen Wänden oder schwer verschiebbaren zähflüssigen Massen ab.

Ich versuchte dies neue Bewegungsprincip auch bei anderen Bewegungserscheinungen der organischen Natur, speciell bei der Bewegung des Protoplasmas der Pflanzen- und Thierwelt nachzuweisen. Dabei glaube ich gezeigt zu haben, dass der Zellinhalt (das Protoplasma und der Zellsaft) jeder Pflanzenzelle von einer dünnen Oelhaut bekleidet ist; dass dünne Oellamellen mit festem und flüssigem Eiweiss die Plasmamasse durchziehen und dass durch Einwirkung des alkalischen Eiweiss auf das ölsäurehaltige Oel periodisch „Eiweissseife" entsteht, aufgelöst und an der Grenze von Oel und umgebender Flüssigkeit ausgebreitet wird. Diese periodische Ausbreitung der wässerigen Lösung von Eiweissseife gab dann die physikalische Erklärung der im Innern der Pflanzenzelle beobachteten Bewegungserscheinungen.

Diese Ansichten über die Structur und die Natur der Bewegungen des Protoplasma haben bei ausgezeichneten Botanikern und Zoologen Widerspruch gefunden, indem dieselben zum Theil als nicht neu, zum Theil als unrichtig bezeichnet worden sind. Ich erlaube mir darauf Folgendes zu erwidern.

Hr. Bütschli hat nach einem Vortrage, den ich am 7. December 1888 im naturhistorisch-medicinischen Vereine zu Heidelberg über die oben erwähnten Bewegungserscheinungen und über das Protoplasma der organischen Natur gehalten habe, feine Schäume durch Einwirkung von Alkalien auf fette Oele erzeugt, diese Schäume mit dem Protoplasma der Natur verglichen und seine Untersuchungen in einem besonderen Buche veröffentlicht.

In diesen Untersuchungen erklärt Hr. Bütschli zuerst auf die schaumige Structur des Protoplasmas aufmerksam gemacht zu haben, indem er Seite 6 sagt: „Ich habe Hrn. Collegen Quincke, bevor er seine Hypothese der Protoplasmabewegungen veröffentlichte, mehrfach meine Ansicht über die wahrscheinliche Structur dieser Substanz gesprächsweise mit-

getheilt und betont, dass gewisse Eigenschaften des Plasma wohl mit diesem Bau direct zusammenhängen dürften. Quincke hat in seiner Mittheilung von 1888 das Plasma noch als einfache Flüssigkeit behandelt, von einer Schaumstructur desselben nirgends gesprochen; wenn er später (1889) nach Veröffentlichung meines ersten Berichtes (1889) die Schaumstructur betont, so kann ich darin nur den Einfluss meiner Erfahrungen erkennen, auch wenn er derselben in dieser Publikation, welche über das Plasma und seine Bewegungserscheinungen handelt, nirgends gedenkt."

Ich muss bestreiten, dass ich in meiner Mittheilung an die Berliner Akademie vom 12. Juli 1888 oder im 35. Bande von Wiedemann's Annalen das Plasma als einfache Flüssigkeit behandelt habe. Im Gegentheil habe ich gerade nachgewiesen, dass es von Oellamellen umschlossen und durchsetzt ist, die festes oder flüssiges Eiweiss enthalten. Meine Arbeiten über das Protoplasma sind die Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Wirkungsweite der Molecularkräfte und die Oberflächenspannung an der gemeinschaftlichen Grenze zweier Flüssigkeiten, die mich mehr als 30 Jahre beschäftigt haben. Ohne diese Vorarbeiten hätte ich die dünnen Oellamellen, die man bei der sehr geringen Dicke mit dem Mikroskope nicht mehr sehen kann, nicht haben nachweisen können. Hr. Bütschli ist mit diesen Untersuchungen wohl erst nach 1888 bekannt geworden. Ja, meine Mittheilung über Emulsionsbildung in Pflüger's Archiv vom Jahre 1879 scheint ihm auch später unbekannt geblieben zu sein, da dieselbe in dem Literaturnachweis seiner „Untersuchungen etc." [1]) nicht einmal citirt ist, und auf Seite 43 der „Untersuchungen" nur die Emulsionsbewegungen von Hrn. Berthold (1886) erwähnt werden. In meiner Mittheilung von 1879 p. 142 und 144 wird man aber finden, dass ich ausdrücklich Schaum und Emulsion als identisch bezeichnet habe. Je nach der Menge Seifenwasser oder Oel, die mit Luft oder Wasser gemischt wird, bilden die Grenzflächen beider Flüssigkeiten von einander getrennte oder zusammenhängende Kugelflächen, kugel-

1) O. Bütschli, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma. Leipzig, Engelmann, 1892. p. 1—229.

Digitized by Google

förmige Blasen oder Schaum. Meine Mittheilung von 1879 schliesst mit den Worten: „Schaum ist eine Emulsion mit Luft, statt mit Oel. Seine Haltbarkeit ist von denselben physikalischen Bedingungen abhängig, wie die Haltbarkeit der Oelemulsionen.“

Hiernach habe ich zehn Jahre vor Hrn. Bütschli die physikalischen Erscheinungen bei Zusammenbringen von Oel mit alkalihaltigem Wasser beschrieben und erklärt und hatte gewiss nicht nöthig 1888 noch einmal auf diese Aehnlichkeit mit Seifenschaum hinzuweisen, wenn ich die Existenz von Oelhäutchen und Oelblasen an der Oberfläche und im Innern des Plasmas der Pflanzenzelle nachwies. Die in den Oellamellen eingelagerten festen Eiweissfäden tragen zur Haltbarkeit der Lamellen bei. Sie können aber, wie ich ausdrücklich angegeben habe, sich wieder lösen und unter Umständen wieder flüssige Scheidewände bilden, die nach längst bekannten physikalischen Gesetzen zusammenhängen. Wenn spätere Forscher in meiner Arbeit mehr Werth auf die peripherische Oelhaut, als auf die Oellamellen im Innern des Plasmas gelegt haben, so mag zum Theil meine kurze, für eine physikalische Zeitschrift berechnete, Schreibweise daran Schuld tragen; zum Theil der Umstand, dass Physik und beschreibende Naturwissenschaften bei derselben Erscheinung in erster Linie verschiedene wissenschaftliche Aufgaben zu lösen haben, und verschiedene Dinge besonders interessant finden.

Hr. Bütschli mag selbständig auf anderem Wege, wie ich, zu ähnlichen Ansichten über die Structur des Plasmas gekommen sein. Im Mai 1888 spricht er von der netzigen oder wabenartigen Structur des Plasmas [1]) und sagt, dass das Plasma gewöhnlich die Beschaffenheit einer sehr feinen Emulsion habe. Der Nachweis, dass das von Oellamellen herrühre, fehlt. Aus seinen mündlichen Mittheilungen vor meinem Vortrage und den Fragen, die er mir nach meinem Vortrage im December 1888 gestellt hat, hätte ich sogar vermuthet, dass er meiner Auffassung ganz ablehnend gegenüberstand und erst später, nach näherem Studium der Ausbreitungserscheinungen, anderer Meinung geworden ist. Aber ich werde gewiss nicht

1) O. Bütschli, Biologisches Centralblatt VIII. 6. p. 163. 1888.

Digitized by Google

bestreiten, dass Hr. Bütschli das lebende Protoplasma genauer untersucht, an demselben mehr Zwischenwände gesehen, und die wabenförmige Beschaffenheit genauer beschrieben hat, wie ich. Ich habe in meinen Mittheilungen an die Berliner Akademie und im 35. Bande von Wiedemann's Annalen ausdrücklich Hrn. Bütschli und anderen Collegen für ihre freundliche Unterstützung bei meiner Arbeit gedankt. Und ich erkenne noch heute dankbar die werthvolle Förderung an, die mir bei meinem Studium der organischen Natur durch das Gespräch mit Hrn. Bütschli und anderen Collegen zu Theil geworden ist.

In dem Vortrag [1]) über die Structur des Protoplasmas vor der deutschen zoologischen Gesellschaft 1891 hat Hr. Bütschli mich und meine Arbeit gar nicht erwähnt. In den neueren „Untersuchungen:" 1892 hält er meine Erklärung der Protoplasmabewegung für unzureichend, da „die ganze äusserste Plasmaschicht, welche an der Zellhaut anstösst, in einer grossen Reihe von Fällen sicher ruht." [2]) Das Letztere bestreite ich eben. Wenn Bewegung vorhanden ist, so findet eine Ausbreitung an der Oberfläche der Oellamellen statt, in einer so dünnen Schicht, dass sie mit dem Mikroskope nicht mehr wahrzunehmen ist. Ich bestreite weiter, dass meine Erklärung der Plasmaströmungen in der Pflanzenzelle mit der Berthold'schen Hypothese übereinstimmt, wie Hr. Bütschli angiebt. Nach Berthold sind es Differenzen der Oberflächenspannung an der Grenze zwischen Zellsaft und Plasma, welche die Strömungen in der Pflanzenzelle hervorrufen. [3])

Nach der Zerstörung der Zellhaut zeigt das Plasma der Pflanzenzelle in der umgebenden Flüssigkeit nicht das Bestreben, wieder eine möglichst kleine Oberfläche oder Kugelgestalt anzunehmen. Wollte man also auch mit Berthold, in Widerspruch mit anderen Thatsachen, das Plasma als homogene Flüssigkeit auffassen, so muss man doch die Oberflächenspannung an der Grenze von Plasma und umgebender Flüssigkeit Null oder verschwindend klein annehmen. Ich kann aus diesem Grunde auch den Schlussfolgerungen nicht

1) O. Bütschli, Verh. d. Deutsch. Zoologischen Ges. p. 14—29. 1891.
2) O. Bütschli, Untersuchungen etc. p. 197.
3) O. Bütschli, Untersuchungen etc. p. 188 und 197.

beistimmen, die Berthold[1]) auf die erwähnte Oberflächenspannung des Plasmas bei der Gestaltung des Plasma und der Entwickelung der Pflanzenzelle gegründet hat.

Aus denselben physikalischen Gründen muss ich ferner Pfeffer[2]) widersprechen, wenn dieser sagt, dass „in dem Streben nach der zähflüssigen Medien zukommenden Gleichgewichtsfigur, wie es die von Zellhaut umkleideten Protoplasten besitzen, die Oberflächenspannung wesentlich betheiligt sei.“ Für die Gestalt eines Mediums ist nicht die Zähflüssigkeit bestimmend, sondern die Capillarconstante oder Oberflächenspannung des leichtflüssigen oder zähflüssigen Mediums an der Grenze mit der umgebenden Flüssigkeit, mag diese Luft, Wasser oder eine andere Flüssigkeit sein. Zähflüssiges Oel und dünnflüssiger Aether sind miteinander in jedem Verhältniss mischbar und haben an der gemeinschaftlichen Grenze die Oberflächenspannung 0.

Hr. Bütschli scheint auch meine ganze Erklärung der Protoplasmabewegung unrichtig aufgefasst zu haben. Die Fundamentalerscheinung für diese Bewegung ist die von mir entdeckte Verschiebung von Oelkugeln oder Oelblasen, welche in Wasser frei schweben und welche, sobald sich Seifenlösung an ihrer Oberfläche ausbreitet, nach der Seite des Ausbreitungscentrums verschoben werden. Wenn Hr. Bütschli nun auf p. 46 seiner „Untersuchungen“ angiebt, dass ich die directe Ursache dieser Verschiebung in der Druckabnahme durch Verkleinerung der Oberflächenspannung sähe, so hat er mich gänzlich missverstanden, denn ich sage ausdrücklich[3]), dass die bei der Ausbreitung der Seifenlösung entstehenden *Wirbelbewegungen* im Oel und Wasser die Ursache der Verschiebungen wären. Indem sich die Ausbreitung in längeren oder kürzeren Perioden wiederholt, werden die Oelmassen stossweise oder bei sehr kurzen Perioden scheinbar continuirlich verschoben.

Ob andere feste, flüssige, oder gasförmige Massen noch

---

1) G. Berthold, Studien über Protoplasmamechanik. 8. Leipzig, Arthur Felix p. 85—129. 1886.

2) W. Pfeffer, Abh. k. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig. **16.** p. 274. 1890.

3) G. Quincke, Pflüger's Archiv p. 136 u. 137. 1879; Sitzungsber. Berl. Akad. (7) **12.** p. 79. 1888; Wied. Ann. **35.** p. 611. 1888.

Digitized by Google

in dem Oel eingelagert oder vertheilt sind, ist für die Bewegung gleichgültig. Einzelne oder zusammenhängende Blasen oder Schaummassen werden ebenso bewegt, wie massive Oelkugeln. Die von Bütschli (p. 54, Textnote) gewünschten Versuche habe ich schon 1879 und 1888 angestellt und beschrieben.

Noch weniger als Bütschli ist Pfeffer mit meinen Ansichten über Structur und Bewegung des Protoplasmas in Pflanzenzellen einverstanden. Derselbe sagt[1]): „Quincke hat übrigens die Oelhaut nur aus physikalischen Erfahrungen über Oberflächenspannungen und damit verknüpfte Ausbreitungen dem Protoplasma aufgedrängt, ohne die Frage an dem Objecte selbst entscheidend zu prüfen. Eine solche Uebertragung ist aber auch rein physikalisch unzulässig, da die Spannung zwischen Oel und Oberfläche des Protoplasten eine von Quincke in keiner Weise bestimmte Grösse ist und sich durchaus nicht nach Eiweiss und Oel bemessen lässt, da gelöstes Eiweiss an der äusseren Grenzfläche des Protoplasmas nicht existirt und die Qualität dieses unbekannt ist.“ Weiter auf p. 279: „Uebrigens hat Quincke seine Meinung, ohne annehmbare Gründe aus den Erfahrungen am Organismus abzuleiten, nur auf seine physikalischen Erfahrungen gebaut, und auf diese hin ungerechtfertigter Weise eine peripherische Oelschicht für den Protoplasten gefordert. So gut aber wie durch Oberflächenspannung kann auch durch electrische Kräfte Bewegung erzielt werden, und könnte man auf Grund physikalischer Erfahrungen mit gleichem Rechte electrische Wirkungen als Ursache der Plasmaströmungen fordern. Die wahre Ursache wird aber nur aus dem Studium des lebenden Objectes selbst herauszulesen sein etc.“

Der Vorwurf, dass ich ohne Erfahrungen am Organismus meine Ansichten gebildet und veröffentlicht habe, ist unverdient. Als Leitmotiv dienten mir bei meinen Arbeiten, die erst nach Jahren zu brauchbaren Resultaten führten, die Beobachtungen, die ich selbst Monate lang an lebenden Pflanzenzellen und niederen Thieren anstellte.

1) W. Pfeffer, Abh. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig **16.** p. 247 u. 279. 1890.

Digitized by Google

Auf die Existenz der Oelhaut an der Aussenfläche des Protoplasma in lebenden Pflanzenzellen habe ich aus der Kugelgestalt der Grenze des ganzen durch Plasmolyse verkleinerten Zellinhaltes (Protoplasma + Zellsaft) geschlossen. Ich suchte dann Monate lang an lebenden Pflanzenzellen nach der von mir vermutheten charakteristischen periodischen Ausbreitung an der Innenseite der hypothetischen Oelhaut. In der That fand ich dieselbe in einzelnen Fällen an plasmolysirten Zellen, und beobachtete ein Platzen der Oelhaut an Stellen, an denen ich kurz vorher eine plötzliche starke Ausbreitung gesehen hatte.

Die Existenz der Oelhaut im Innern des Plasmas der lebenden Pflanzenzelle folgt aus dem im Innern der Plasmamasse und des Zellsaftes bei wiederholter Plasmolyse auftretenden kugelförmigen Blasen und aus der Bewegung von festen und flüssigen Massen längs der festen Fäden, die die Zelle durchsetzen. Dass Oel und Eiweiss überhaupt im Plasma und im Innern der Pflanzenzellen enthalten sind, gibt Hr. Pfeffer selbst zu. Da Eiweiss in Oel löslich ist, so müssen die Oelhäute auch Eiweiss aufgelöst enthalten. Wenn die Oelhäute und Eiweiss im Innern des Plasmas vorhanden sind, so können sie auch an der Oberfläche vorhanden sein. Es ist sogar unwahrscheinlich und nicht bewiesen, dass sie an der Aussenseite fehlen.

Ebenso wenig ist der Einwand gerechtfertigt, dass „die Spannung zwischen Oel und der Oberfläche (?) des Protoplasten eine von mir in keiner Weise bestimmte Grösse ist.“ Ich habe verschiedene fette Oele mit Wasser und den verschiedensten Substanzen, die im Plasma enthalten sind, wie Salzen, Gummi, Eiweiss zusammengebracht und gezeigt, dass die Oberflächenspannung der Grenzfläche von Oel mit Wasser oder mit den wässerigen Lösungen der erwähnten Substanzen abnimmt durch Ausbreitung von Seifenlösung; dass sich ferner durch Einwirkung verschiedener Sorten Eiweiss auf die fetten Oele Seife bildet, löst und ausbreitet. Ich habe also nachgewiesen, was physikalisch nachzuweisen war an der Grenzfläche von Oel und bekannten Bestandtheilen des Plasmas. Und ehe Hr. Pfeffer nicht an dem Plasma, „dessen Qualität unbekannt ist“, Substanzen nachgewiesen hat, die die Aus-

Digitized by Google

breitung der Lösung hindern, *müssen* an den im Innern und an der Aussenseite des Plasmas durch ihre Kugelgestalt nachgewiesenen Oellamellen Ausbreitungen und dadurch hervorgerufene Bewegungserscheinungen auftreten. Wenn sie nicht schon beobachtet wären, so könnte man sie nach meinen Versuchen vorhersagen.

Wie man auf Grund physikalischer Erfahrungen die von mir an lebenden Pflanzenzellen beobachteten Bewegungserscheinungen, speciell die charakteristische Ausbreitung in der Nähe der Kugelflächen an der Oberfläche des Plasmas in plasmolysirten Zellen mit „electrischen Wirkungen" erklären kann, verstehe ich nicht und muss nähere Erläuterungen abwarten.

Als Beweis gegen die peripherische Oelhaut des Plasmas führt Hr. Pfeffer weiter an (p. 247), dass ungemein schnell durch das lebende Protoplasma diosmirende Methylenblau sei in Mandelöl und Olivenöl vollständig unlöslich. Dies ist aber nur für trockenes Methylenblau richtig. Bei Gegenwart von Wasser lösen Oelsäure und fette Oele Methylenblau in reichlicher Menge auf, wie ich oben § 1 gezeigt habe. Diese Thatsache ist also in Uebereinstimmung und nicht in Widerspruch mit den Beobachtungen an lebenden Pflanzenzellen und der Existenz einer Oelhaut an der Aussenseite des Plasmas.

Hr. Pfeffer führt p. 278 als meine Meinung an „dass unter Zutritt von Sauerstoff eine Vereinigung von Eiweiss und Oel entsteht, und durch Ausbreitung dieser wieder zerlegbaren Eiweissseife die Protoplasmaströmung erzielt werde." Das habe ich nirgends gesagt. Ich habe nur die Thatsache gefunden, dass Eiweiss bei Zutritt von Sauerstoff feste Lamellen bildet; dass Eiweiss in fetten Oelen löslich ist; dass absorbirte Gase an der Grenzfläche zweier nicht in jedem Verhältniss mischbaren Flüssigkeiten sich abscheiden. Es ist also zu erwarten, dass auch das in den Oelhäuten des Protoplasmas enthaltene Eiweiss feste Lamellen bildet an der Grenzfläche von Oel mit der umgebenden wässerigen Flüssigkeit, wo der in den Flüssigkeiten absorbirte Sauerstoff sich abscheidet. Das feste Eiweiss ist bei Zutritt von Wasser wieder löslich.

Ich schliesse mit den Worten, die ich 1893 auf den Angriff von Dr. John Berry Haycraft erwiderte [1]): „So lange

1) John Berry Haycraft, Nature 2. 11. 1893. **49.** p. 5.

Digitized by Google

meine Gegner noch keine genügende physikalische Erklärung der Kugelgestalt der Protoplasmaoberfläche und der in ihrer Nähe auftretenden Bewegungen gegeben haben, halte ich meine Ansichten für unwiderlegt und richtig.

Die von mir beobachteten Thatsachen und die daraus gezogenen physikalischen Schlussfolgerungen mögen einer anderen Wissenschaft zunächst ungewöhnlich oder schwer verständlich erscheinen, aber sie sind nichtsdestoweniger richtig und nützlich. Die Biologischen Wissenschaften müssen wohl oder übel mit der Thatsache rechnen, dass die Entwickelung der Zelle und das Leben der organischen Natur von Massen und dünnen Schichten abhängt, welche das Mikroskop allein nicht erkennen kann."

Resultate.

1. *Oelsäure mit viel Alkali und wenig Wasser* bildet eine schleimige Masse von Seife; Krystalle von neutralem ölsauren Alkali mit concentrirter wässeriger Lösung von neutralem ölsauren Alkali und dünnen zusammenhängendem Scheidewänden von fester Seife, die aus flüssigen zusammenhängenden Oelsäurelamellen (Oelsäureschaum) entstanden ist. Vielleicht enthält die schleimige Masse auch noch unmerklich dünne zusammenhängende Lamellen von flüssiger Oelsäure.

2. *Oelsäure mit viel Alkali und mehr Wasser.* Die Oelsäure mit viel Alkali und wenig Wasser bildet an der Berührungsfläche mit neu hinzutretendem Wasser dünne Oelsäureschichten, welche schnell die übriggebliebenen oder frisch entstehenden Seifenkrystalle (neutrales oder saures ölsaures Alkali mit Krystallwasser) umhüllen und die Myelinformen bilden. Diese Myelinformen ändern sich, indem die flüssige Oelsäurehaut Wasser auflöst und an die eingeschlossenen Seifenkrystalle abgiebt. Das Volumen dieser Seifenkrystalle, die sich allmählich ändern und auflösen, wird dadurch vermehrt. Dabei breitet sich die entstehende Seifenlösung an der Grenze von Oelsäure und wässeriger Flüssigkeit periodisch aus, erzeugt Wirbel und eigenthümliche Bewegungserscheinungen. Diese Ausbreitung und die Flüssigkeitsströmung kann die hohlen mit Seifenkrystallen gefüllten Säcke von Oelsäure zu hohlen langen, mit schleimiger Masse oder Seifenkrystallen gefüllten Oelsäurefäden ausziehen. Diese Oelsäurefäden ziehen sich

Digitized by Google

wegen der Oberflächenspannung an der Grenze von Oelsäure und umgebender Flüssigkeit wieder zusammen, bilden einzelne Hohlkugeln oder Blasen. Diese hohlen mit wässeriger Seifenlösung oder schleimiger Seifenmasse gefüllten Blasen verschieben sich durch periodische Ausbreitung der Seifenlösung an der Oberfläche der Oelsäurehaut, sowohl in der umgebenden wässerigen Flüssigkeit, als auch längs der hohlen Oelsäurefäden und laufen zu einer oder mehreren grösseren Hohlkugeln oder Blasen zusammen.

3. *Oelsäure mit weniger Alkali und viel Wasser oder Oelsäure, welche saures ölsaures Alkali gelöst enthält, mit viel Wasser* bildet im Innern der seifenhaltigen Oelsäure, indem die Seife das durch die flüssige Oelsäure diffundirende Wasser anzieht, kugelförmige Hohlräume, hohle Blasen und Schaum mit Wänden aus flüssiger Oelsäure. Die Hohlräume der Blasen und des Schaumes sind gefüllt mit wässeriger Seifenlösung.

Bei Zutritt von mehr Wasser überziehen sich die Wände von flüssiger seifehaltiger Oelsäure mit einer festen Haut von saurem ölsauren Alkali, die bei weiterer Einwirkung des Wassers an einer Oberfläche oder an beiden Oberflächen wieder zum Theil oder ganz flüssig werden kann, indem sie in flüssige Oelsäure und wässerige Seifenlösung zerfällt. Die periodische Ausbreitung der Seifenlösung an der Grenzfläche von flüssiger Oelsäure und Wasser ruft Wirbelbewegungen in der Oelsäurehaut, dem Inhalt und der Umgebung der Blasen und Schaummassen hervor, durch welche die in diesen Flüssigkeiten schwebenden Stoffe in besonderer Weise angehäuft und angeordnet werden. Weiter bilden sich neue hohle mit mehr oder weniger wässeriger Seifenlösung gefüllte Oelsäureblasen und Kugeln, die auf den flüssigen kugelförmigen Scheidewänden der grösseren Blasen und des Schaumes durch Capillarkraft in bestimmter Weise angeordnet werden, indem sie sich an den Schaumkanten ansammeln und in geraden Linien, Ellipsen und Kreisen angeordnet erscheinen.

4. Diese festen Lamellen von saurem ölsauren Alkali an der Grenzfläche der Hohlräume oder Säcke von flüssiger Oelsäure mit sehr verdünnter wässeriger Seifenlösung können regelmässig angeordnete Falten bilden (Formen, wie die Steine eines Brettspieles).

Digitized by Google

5. Die hohlen, dünnen, mit Seifenlösung gefüllten, Oelsäurefäden können in diesen festen Lamellen von saurem ölsaurem Alkali eingelagert sein und bei der chemischen Zersetzung und dem Flüssigwerden dieser Lamellen in Perlenschnüre von kleinen hohlen oder massiven Oelsäurekugeln zerfallen.

6. Fette Oele, in denen freie Oelsäure aufgelöst ist, verhalten sich ähnlich, wie freie Oelsäure, wenn sie mit alkalihaltigem Wasser in Berührung gebracht werden. Eiweiss wirkt ähnlich wie Alkali.

7. Die an den sogenannten „fliessenden Krystallen" von O. Lehmann beobachteten Erscheinungen sind analog den bei Myelinformen und Oelschäumen auftretenden Erscheinungen und erklären sich durch geringe Mengen ölartiger Flüssigkeit, die sich in der erkaltenden Flüssigkeit abscheidet.

8. Eine grosse Menge zusammenhängender Blasen oder Schaum, bestehend aus wässeriger Flüssigkeit und zusammenhängenden dünnen Scheidewänden von flüssiger Oelsäure oder festen Seifenlamellen verhält sich wie eine schleimige oder gallertartige Masse.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass eine gewöhnliche Gallerte, wie wir sie in halbfestem Leim, Weingelee, Hausenblase, Agar-Agar, gallertartiger Kieselsäure, geronnenem Eiweiss etc. kennen, wie die oben beschriebene Seifengallerte aus wässeriger Flüssigkeit mit vielen zusammenhängenden unmerklich dünnen Scheidewänden aus fester und flüssiger Materie besteht. Dabei können auch die dünnen, festen oder flüssigen Scheidewände wieder mit unmerklich dünnen Schichten anderer Flüssigkeit überzogen sein.

9. Bei messenden Versuchen mit Seifenwasserlamellen wirkt die wechselnde Dicke der dünnen Oelsäurehaut störend, welche sich allmählich an der Oberfläche der Lamellen abscheidet.

10. Die Sterne der Milchstrasse und des Fixsternhimmels zeigen sich ähnlich in Kreisen, Ellipsen und geraden Linien angeordnet, wie die Oellinsen eines Oelschaumes, der sich durch Einwirkung von Wasser auf ölsaure Alkalien gebildet hat.

11. Das Protoplasma der organischen Natur zeigt eine Structur und Bewegungserscheinungen, wie die Oelschäume mit flüssigen oder festen Scheidewänden.

Heidelberg, den 25. Juli 1894.

Digitized by Google

2. *Ueber die Messung der Oberflächenspannung des Wassers in Capillarröhren aus verschiedenen Gläsern; von P. Volkmann.*

§ 1.

Der Einfluss des Glases auf eine Reihe physikalischer Messungen, wie er durch eine, wenn auch nur geringe Löslichkeit verschiedener Glasmaterialien in Wasser bedingt ist, wurde mit Recht während der letzten Jahre wiederholt zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht. Ich erinnere an die Studien von E. Warburg über die Wasserhaut des Glases [1]) und von F. Kohlrausch über die electrische Leitungsfähigkeit reinen Wassers. [2])

Einen solchen Einfluss des Glases dagegen auf die Messung der Oberflächenspannung des Wassers in Capillarröhren im Falle vollkommener Benetzung vorauszusetzen und zum Ausgangspunkt eines Studiums zu machen lag nach meinen Anschauungen wenigstens nicht nahe, hatten doch vollkommen eindeutige, einwurfsfreie Beobachtungen ergeben, dass „geringe Verunreinigungen einer Salzlösung oder auch des reinen Wassers — soweit sie aufgelöst werden — auch nur eine geringe Aenderung der Cohäsion oder Oberflächenspannung mit sich bringen“ [3]), ein Resultat, das von W. C. Röntgen bestätigt wurde. [4])

Wenn ich trotz der Aussichtlosigkeit wesentlich neue Resultate zu gewinnen, die Oberflächenspannung des Wassers in Capillarröhren aus verschiedenen Gläsern zu messen unternahm, so gab mir dazu eine Arbeit des Hrn. Quincke [5]) Veranlassung, welche Beobachtungen capillarer Steighöhen in verschiedenen Gläsern im Sinne eines Einflusses der Wandung selbst im Falle vollkommener Benetzung deutet.

1) E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann. **27.** p. 481. 1886.

2) F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, Sitzungsber. d. Berl. Akad. vom 24. März 1894.

3) P. Volkmann, Wied. Ann. **17.** p. 365 u. 389. 1882.

4) W. C. Röntgen u. J. Schneider, Wied. Ann. **29.** p. 207. 1886.

5) G. Quincke, Wied. Ann. **52.** p. 1. 1894.

Digitized by Google

So zweifelhaft mir die von Hrn. Quincke aus seinen Beobachtungen gezogenen Resultate nach meinen bisherigen Erfahrungen von vornherein erscheinen mussten, so glaubte ich um so weniger die Gelegenheit vorüber gehen lassen zu dürfen, auf mein ältestes Arbeitsgebiet zurückzugreifen, stehe ich doch den Eindrücken, welche sich mir vor Jahren damals unmittelbar als neu und unerwartet aufdrängten, heute in gewissem Sinne unbefangener gegenüber. Eine besondere Anregung zur Wiederaufnahme alter Studien bot die reiche Unterstützung eines mit allen technischen Hülfsmitteln ausgerüsteten modernen Institutes, der ich bei meinen früheren Arbeiten entbehren musste.

§ 2.

Für die Unterstützung bei *Beschaffung des Röhrenmaterials* bin ich Hrn. Schott in Jena zu Dank verpflichtet; unentgeltlich stellte er mir geeignetes Material aus vier verschiedenen Glasarten zur Verfügung, machte mich auf weitere auswärtige Bezugsquellen aufmerksam und gab mir auch noch später auf das Bereitwilligste über alle zur Charakteristik der Gläser gestellten Fragen Auskunft. Ich führe die Glassorten in der Reihenfolge auf, in der die definitiven Beobachtungen jedesmal vorgenommen wurden.

Die aus dem glastechnischen Laboratorium in Jena erhaltenen Röhren waren aus:

1. Jenaer Normalglas 16^{III}. Dieses Glas ist gegen Lösung durch Wasser ziemlich widerstandsfähig, gegen Angriff von Stahl ziemlich hart.

2. Jenaer Einschmelzglas. Dieses Glas ist gegen Lösung durch Wasser sehr widerstandsfähig, gegen Angriff von Stahl hart.

3. Jenaer Glas von hoher Ausdehnung 223^{III}. Dieses Glas ist sehr leicht in Wasser löslich, gegen Angriff von Stahl weich.

4. Jenaer Borosilicatglas 59^{III}. Dieses Glas ist von allen bekannten Gläsern im Wasser am wenigsten löslich, gegen Angriff von Stahl ist es hart.

Um die Bedingungen nach Möglichkeit zu verändern wandte ich mich an den hiesigen Glasbläser Hrn. Ch. Deckert und erhielt von diesem:

Digitized by Google

5. Ganz altes Thüringer Glas (mindestens 10 Jahre alt). Dieses Röhrenmaterial sah höchst unansehnlich aus, war innen und aussen stark weisslich beschlagen. Für den Glasbläser waren diese Röhren schon des Alters wegen vollständig werthlos, nur zufällig fanden sie sich unter anderen Vorräthen noch vor; für meine Zwecke schienen sie gerade sehr geeignet. Der Belag war leicht löslich, schmeckte alkalisch und enthielt nach oberflächlicher chemischer Analyse auch Spuren von Silicium. Er hatte sich jedenfalls durch eine Art Zersetzung des Glases von selbst gebildet, wofür unter anderem sprach, dass er nicht nur an der äusseren Oberfläche, sondern auch an der inneren Wandung der Röhren reichlich vorhanden war. Die Röhrenstücke, welche ich mir von meinen Beobachtungen aus dem Jahre 1882 behufs etwaiger späterer genauerer Durchmesserbestimmung sorgfältig eingewickelt aufgehoben hatte, zeigten übrigens einen ganz ähnlichen Belag.

Nach den Aussagen des Hrn. Deckert konnte ich annehmen, dass dieses alte Thüringer Glas in Wasser sehr viel löslicher, überhaupt glastechnisch betrachtet sehr viel unvollkommener als das gegenwärtig in Thüringen hergestellte Glas war.

Wegen Beschaffung jungen Thüringer Glases wandte ich mich auf Rath des Hrn. Schott an Hrn. Ephraim Greiner, Stützerbach und erhielt

6. ganz junges Thüringer Glas. Ich werde dasselbe als verhältnissmässig leicht in Wasser löslich bezeichnen dürfen, gegen Angriffe von Stahl ist es weich.

Zur Erlangung eines dem englischen Flintglas ähnlichen Materials empfahl mir Hr. Schott, mich an die Rheinische Glashütten-Actiengesellschaft in Ehrenfeld bei Cöln zu wenden. Ich erhielt unentgeltlich geeignetes Röhrenmaterial zugestellt, bezeichnet als:

7. junges Ehrenfelder Bleikrystallglas, es ist ein gegen Angriff von Stahl ziemlich weiches Glas.

Die Eigenschaften der Löslichkeit des Jenaer Glases von hoher Ausdehnung 223^{III} (3), und des ganz alten Thüringer Glases (5), konnte ich während meiner Beobachtungen bestätigen. Ohne die zu den definitiven Beobachtungen bestimmten Röhren hohen Temperaturen auszusetzen oder etwa

Digitized by Google

in Wasser auszukochen, genügte die durch die Beobachtungen bedingte längere Berührung mit Wasser von Zimmertemperatur sie zu trüben. Bei den Jenaer Glase 223^{III} machte sich die Trübung in kleinen oberflächlichen Längsrissen der Röhren bemerkbar.

Eine solche Trübung trat natürlich viel schneller bei Versuchsröhren ein, die besonderer Studien wegen (vgl. § 8) ausgekocht wurden. Sämmtliche anderen Röhren (1, 2, 4, 6, 7) blieben während der Beobachtungen vollkommen klar und durchsichtig.

§ 3.

Abgesehen von der Verschiedenheit des Röhrenmaterials hatte ich in Uebereinstimmung mit meinen früheren Maassnahmen besonders darauf zu sehen, *dass die Röhrenquerschnitte sich möglichst wenig vom Kreise entfernten.* [1]) Dickwandige Röhren, d. h. Röhren von etwa 1—2 mm Wandstärke bieten von vornherein grössere Garantie für Erhaltung eines nahezu kreisförmigen Querschnittes. Die Möglichkeit eines durch die stärkere Wandung bedingten grösseren parallaktischen Fehlers bei der Beobachtung der Steighöhen musste selbstverständlich beachtet werden (vgl. § 6 Schluss).

Wenn auch die definitive Bestimmung der Durchmesser der nach dem Augenschein unter dem reichen Vorrathe ausgewählten Röhren in der Reihe der Messungen die letzte Stelle einnahm, so lasse ich sie in Verbindung mit dem, was ich darüber zu sagen habe, doch gleich jetzt folgen.

Jedes Rohr war wie früher mit einem feinem Feilstrich an einer Stelle derart versehen, dass bei der Beobachtung der Steighöhe die Contactlinie (nicht die Kuppe) darauf eingestellt

1) Hr. O. Rother hat Wied. Ann. **21**. p. 576. 1884 Capillaritätsbeobachtungen an Röhren mit elliptischem Querschnitt unter der Motivirung angestellt, dass es ja doch nicht möglich wäre Röhren mit vollkommen kreisförmigen Querschnitten zu erhalten. Abgesehen davon, dass die vollkommene Ellipticität seiner Röhren mindestens ebenso zweifelhaft ist, wie die vollkommene Kreisform der Querschnitte der sonst meist angewandten Röhren, ist daran zu erinnern, dass für Röhren mit elliptischem Querschnitt bisher eine Theorie unbekannt ist. Die von Hrn. Rother als solche ausgegebene, kann schon darum nicht richtig sein, weil bei elliptischem Querschnitt die Contactlinie nicht in eine Ebene fällt.

Digitized by Google

werden konnte. An dieser Stelle gelang es nach Abschluss der Steighöhenbeobachtungen in folgender gegen früher wesentlich verbesserten Weise die innere Contactlinie ausserordentlich scharf und sehr nahe eben mit grösster Sicherheit bloszulegen.

Jedes Rohr wurde auf der Drehbank in ein sogenanntes amerikanisches Bohrfutter eingespannt. Dieses Futter gestattet cylindrische Gegenstände von verschiedenem Durchmesser innerhalb gewisser Grenzen stets concentrisch mit der grössten Genauigkeit einzuspannen. Unter beständiger Befeuchtung mit Terpentinöl wurde an der durch den Theilstrich markirten Stelle mit einem scharfen, schmalen Stahlstichel eine tiefe scharfe Rinne eingedreht. Insbesondere die härteren Glassorten (1, 2, 4) liessen eine leichtere Behandlung zu, wenn der Stichel seitlich rauh und nicht glatt wie zum Metalldrehen geschliffen war. Je geringere Kraft der Bruch verlangte, desto vollkommener für die Zwecke der Durchmesserbestimmung fiel er in der Regel aus.

Das Ehrenfelder Bleikrystallglas (7.) war das einzige Material, welches beim Eindrehen der tiefen Rinne gewisse Vorsicht verlangte, es brach leicht unter dem Stichel und dann für die Zwecke der Durchmesserbestimmung nicht sehr vollkommen ab.

§ 4.

Zur *Ausmessung des Querschnittes* stand mir ein vorzügliches Mikroskop von C. Zeiss, Jena, für krystallographische Untersuchungen [1]) nebst Zubehör zur Verfügung. Waren die Bruchstellen der Glasröhren hinlänglich vor Staub und Verunreinigung geschützt, so markirte sich die Contactlinie selbst unter Anwendung einer hundertfachen linearen Vergrösserung im durchfallenden Licht als eine überaus zarte Linie, welche ein vorzügliches Einstellungsobject bot. Nur das weiteste Rohr aus altem Thüringer Glase (5.) wies an der Stelle der Contactlinie ein dunkles Band in einer Breite von 0,004 mm auf.

Zur Befestigung der auszumessenden Röhrenstücke diente ein ca. 1 cm dicke Messingscheibe von $2^1/_2$ cm Durchmesser. In diese war seitwärts senkrecht zu den Basisflächen eine

1) C. Zeiss, Katalog Nr. 29. p. 50 1891. A, grosses Modell.

Digitized by Google

scharfe Nuth eingefeilt, in welche bequem die einzelnen Röhrenstücke durch eine Feder eingeklemmt werden konnten.

Als sehr geeignet zur definitiven Ausmessung der Durchmesser erwies sich das dem Zeiss'schen Mikroskop beigefügte *Objectschraubenmikrometer* [1]), insbesondere war seine Befestigung an dem drehbaren Tisch des grossen Stativs zu den Querschnittsbestimmungen wie geschaffen.

Das Objectschraubenmikrometer besteht aus einem Schlitten, welcher von einer Mikrometerschraube fortgeführt wird und zur Orientirung des Objects eine verhältnissmässig leicht drehbare Scheibe trägt. Das Objectschraubenmikrometer war nun fest mit dem verhältnissmässig schwer drehbaren Tisch der Statives verbunden, sodass mit diesem Tisch die Richtung der Schlittenführung gedreht werden konnte. Die Scheibe des Objectschraubenmikrometers konnte für sich gedreht werden, ohne dass der Tisch des Statives sich dabei mitdrehte. Tisch und Scheibe tragen Gradtheilung.

Die Einstellung erfolgte wie früher auf Berührung einer Ocularlinie mit dem Bilde der Contour des kreisförmigen Querschnittes, ohne dass bei der Stärke der Vergrösserung und der Zartheit der auf Glas geritzten Ocularlinie eine etwa dadurch bedingte zu grosse Bestimmung des Durchmessers wie früher [2]) zu befürchten stand. Die Bezeichnung Durchmesserbestimmung ist bei der tangentialen Einstellung der Ocularlinie auf das Bild der Contour des Querschnittes streng genommen nur für genau kreisförmige Querschnitte richtig. Der Einfachheit der Bezeichnung wegen verallgemeinere ich sie für die vorliegende Arbeit.

Der untere drehbare Tisch des Mikroskops diente zu einer sehr scharfen Einstellung der Schlittenführung des Objectschraubenmikrometers senkrecht zur Richtung der Ocularlinie, die obere drehbare etwas kleinere Scheibe zur Orientirung der Röhrenquerschnitte nach sechs verschiedenen Richtungen. Es wurde bei den Messungen der Querschnitte die Scheibe von 30 zu 30° einmal im Kreise herumgedreht, das gab zwölf Durchmesserbestimmungen, jedem Querschnitt entsprachen zwei

1) C. Zeiss, Katalog Nr. 29. p. 73 1891.
2) P. Volkmann, Wied. Ann. 11. p. 198. 1880 u. 17. p. 362. 1882.

Digitized by Google

Bruchflächen, das gab also für jede Röhre genommen 24 Durchmesserbestimmungen.

Bei der angewandten 100fachen Vergrösserung erfolgte die wiederholte Einstellung der Ocularlinie auf dieselbe Bildstelle der Contour der Querschnitte absolut sicher bis auf $^1/_{10}$ Trommeltheil = 0,0002 mm. Weiterns über die Vortheile dieser Messungen gegenüber solchen mit dem Ocularmikrometer findet man unter § 14.

§ 5.

Um eine Anschauung zu geben, greife ich aus meinem Beobachtungsjournal eine weder besonders günstige noch besonders ungünstige Querschnittsmessung heraus, sie betrifft das weiteste Rohr aus Jenaer Einschmelzglas (2). Es waren in Trommelumgängen der Mikrometerschraube gemessen, die Durchmesser an der einen Bruchfläche:

8,312	8,425	8,556	8,574	8,469	8,343
8,310	8,424	8,553	8,568	8,469	8,347

an der anderen Bruchfläche:

8,373	8,505	8,581	8,533	8,384	8,310
8,376	8,506	8,585	8,534	8,389	8,307

Die paarweise untereinanderstehenden Zahlen müssten streng genommen ganz gleich sein, da sie gleichen aber entgegengesetzt gerichteten Durchmessern entsprechen, sie sind zum grossen Theil auch nahezu gleich. Als mittlerer Werth der Durchmesser der ersten Bruchfläche berechnet sich 8,446, der zweiten Bruchfläche 8,448. So konnte also als mittlerer Werth für den Durchmesser der Querschnitte die Zahl 8,447 mit einem Fehler von ca. $^1/_{10000}$ zu Grunde gelegt werden. Gleichzeitig folgt als Unterschied des grössten und kleinsten Durchmessers der Werth 0,268, als Excentricität des Querschnitts also der Werth 268/8442 = 0,032.

Die Bestimmung des mittleren Werthes für den Durchmesser erreichte nur in ganz wenig Fällen den Fehler $^2/_{10000}$, eine für die vorliegenden Zwecke noch immer mehr als ausreichende Genauigkeit.

Ich theile nun die Auswerthung der Querschnitte der Röhren nach Reduction auf Millimeter (1 Trommelumgang = 0,20052 mm) mit. Ich bezeichne mit r den mittleren

Digitized by Google

Röhrenradius, mit δ den Unterschied des grössten und kleinsten Radius, mit e die Excentricität der Querschnitte $= \delta/r$:

1. Vier Röhren aus Jenaer Normalglas 16^{III}:

$r = 1{,}2386$ mm	$\delta = 0{,}0736$ mm	$e = 0{,}059$
0,8023	0,0737	0,092
0,5453	0,0422	0,077
0,3760	0,0153	0,041

2. Drei Röhren aus Jenaer Einschmelzglas:

$r = 0{,}8469$ mm	$\delta = 0{,}0268$ mm	$e = 0{,}032$
$0{,}5166_5$	0,0137	0,027
0,3564	0,0323	0,091

3. Drei Röhren aus Jenaer Glas 223^{III}:

$r = 0{,}8648$ mm	$\delta = 0{,}0248$ mm	$e = 0{,}029$
$0{,}7144_5$	0,0400	0,056
0,5990	0,0464	0,078

4. Drei Röhren aus Jenaer Borosilicat 59^{III}:

$r = 1{,}0957$ mm	$\delta = 0{,}0451$ mm	$e = 0{,}041$
0,5607	0,0028	0,005
0,3741	0,0146	0,039

5. Drei Röhren aus ganz altem Thüringer Glase:

$r = [0{,}8605]$ mm	$\delta = 0{,}0225$ mm	$e = 0{,}026$
0,6075	0,0311	0,051
0,3080	0,0098	0,032

6. Drei Röhren aus jungem Thüringer Glase:

$r = 1{,}4598$ mm	$\delta = 0{,}0148$ mm	$e = 0{,}010$
$0{,}8198_5$	0,0321	0,039
$0{,}5113_6$	0,0370	0,072

7. Drei Röhren aus Ehrenfelder Bleikrystallglas:

$r = 1{,}3535$ mm	$\delta = 0{,}0198$ mm	$e = 0{,}014$
1,0147	0,0168	0,017
0,7758	0,0503	0,065

§ 6.

Die Beobachtung der Steighöhen erfolgte im wesentlichen nach der Methode, welche meinen früheren Arbeiten über Capillarität zu Grunde liegt, und welche ich in meiner ersten Arbeit beschrieben habe.[1]) Eine nicht unwesentliche Vervollkommnung gegen früher erfuhr vor Allem die Einstellung auf das Niveau. Das Princip der früheren Niveaubestimmung wurde zwar beibehalten, es wurde das Fadenkreuz des Beobachtungsmikroskops zwischen eine Nadelspitze und ihr vom

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **11.** p. 187. 1880.

Digitized by Google

Niveauherrührendes Spiegelbild eingestellt. Nun war mir aber schon früher aufgefallen, dass diese Einstellung durch parallaktische Fehler allzu leicht getrübt werden konnte. Diese parallaktischen Fehler äussern sich im vorliegenden Falle um so ungünstiger, als sie unter allen Umständen — ob die Nadelspitze zu nah oder zu weit steht — das Resultat in demselben Sinne beeinflussen und zwar die Steighöhe stets zu gross erscheinen lassen, wie ich zunächst durch eigens dazu angestellte Beobachtungen feststellte.

Für die theoretische Aufklärung dieser auf den ersten Blick merkwürdigen Erscheinung bin ich Hrn. Dr. E. Wiechert zu Dank verpflichtet: Das Auge ist bestrebt von dem Spiegelbild einen möglichst deutlichen Eindruck zu erhalten; ein solches ist bei dem Sehen längs der Axe des Beobachtungsmikroskopes ausgeschlossen, da die untere Hälfte des Gesichtsfeldes vor dem Mikroskop durch den mit Wasser gefüllten Glastrog verdeckt ist; in dem Maasse nun das Auge sich nach unten bewegt, erscheint das Spiegelbild der Nadel deutlicher, zugleich nimmt aber der parallaktische Fehler zu, vorausgesetzt, dass nicht von Anfang an die Einstellung frei von Parallaxe gemacht ist.

Da für die Beobachtung der Steighöhen Werth auf eine möglichst unveränderte Lage des Beobachtungsmikroskopes gegen die zur Höhenbestimmung dienende Mikrometerschraube gelegt werden musste, ging es nicht an, parallaktische Fehler durch Vorwärts- oder Rückwärtsschieben des Beobachtungsmikroskopes zu corrigiren. Streng genommen wäre übrigens eine solche Correction für die Beobachtung jeder Kuppe bei der Verschiedenheit der Röhrendurchmesser nöthig gewesen; jedes Rohr wirkt wie eine Convexlinse um so stärker, je kleiner der Durchmesser ist. Hier bei der Beobachtung der Kuppe liess sich indess ein parallaktischer Fehler eher vermeiden, veranlasst das beiderseits offene Gesichtsfeld doch nicht das Auge sich behufs Wahrnehmung eines deutlicheren Feldes aus der Axe des Beobachtungsmikroskopes zu entfernen. Es wurde daher von Anfang an die Einstellung des Mikroscopes auf das scharfe Bild einer Kuppe, wie sie sich in einem Rohr mittlerer Krümmung bildet, vorgenommen.

Es war nun früher die Einrichtung getroffen, dass durch

Digitized by Google

Drehen eines Glasrohres, um welches die Nadelspitze einen Kreis beschrieb, diese ohne Parallaxe eingestellt werden konnte. Während dabei gar zu leicht beim Heben und Senken der Nadelspitze eine unfreiwillige Drehung des Glasrohres erfolgte, wodurch parallaktische Fehler hineinkamen, wurde diesmal mit Erfolg das Glasrohr durch einen cylindrischen Eisenstab ersetzt, der oben prismatisch angeschliffen sich in einer festen Führung auf und nieder bewegte, welche jede Drehung ein für allemal verhinderte. Die Nadelspitze, an einer federnden Hülse um den unteren Theil des Stabes drehbar und am Anfang einmal ohne Parallaxe eingestellt, verhalf dann für die ganze Beobachtungsreihe zu einer fehlerlosen Bestimmung des Niveaus, ohne dass es nöthig gewesen wäre, die Aufmerksamkeit von dem Hauptgegenstand auf lästige parallaktische Einstellungen abzulenken.

Man wolle die Wichtigkeit dieser kleinen Vervollkommnung nicht unterschätzen, gestattete doch die Mikrometerschraube, auf die Kuppe mit einer vollkommenen Sicherheit bis auf 0,005 mm einzustellen.

Ich darf endlich vielleicht noch einige Studien erwähnen, die dazu dienten die senkrechte Einstellung der Axe des Beobachtungsmikroskopes auf die Beobachtungsröhren, wie sie nach den gewöhnlichen Methoden mit Libelle und Senkloth vorgenommen war, zu controlliren. Diese Studien erscheinen bei der Stärke der Wandung der Glasröhren von 1—2 mm nicht unnöthig (vgl. § 3). An Stelle des Beobachtungsrohres wurde ein mit Quecksilber gefülltes Rohr vor das Beobachtungsmikroskop geschoben und nach dem Senkloth gerichtet. Stand die Axe des Beobachtungsmikroskopes horizontal, so musste in der Axe des Mikroskopes ein auf dem Glasrohr befindlicher zarter horizontaler Strich sich mit seinem Spiegelbild decken oder in gleiche Höhe damit fallen, sodass das Spiegelbild als Fortsetzung des Striches erschien.

§ 7.

Von der grössten Bedeutung für meine Beobachtungen musste *absolute Reinheit der capillaren Oberflächen* und *gute Benetzbarkeit der Innenwandungen der Röhren* sein. Beide Forderungen decken sich nicht ganz genau; die capillare Ober-

Digitized by Google

fläche kann vollkommen rein sein, und es braucht darum noch nicht die Innenwandung der Röhre benetzt zu werden, wie es z. B. beim Aufsteigen reinen Wassers in trockenen Röhren beobachtet werden kann. Umgekehrt wird in der Regel gute Benetzbarkeit der Innenwandung der Röhren mit absoluter Reinheit der capillaren Oberflächen zusammenfallen.

Als Kriterium für gute Benetzbarkeit habe ich schon früher [1]) die ausserordentlich leichte Verschiebbarkeit der Contactlinie hervorgehoben. Erschüttert man den Beobachtungsapparat, so muss bei guter Benetzung die Contactlinie sammt dem ganzen Meniscus der Steighöhe um die Gleichgewichtslage im Zustand der Ruhe herumschwingen.

Als Kriterium für absolute Reinheit der capillar gehobenen Oberflächen kann man mit Quincke [2]) die hohe Empfindlichkeit der Oberflächenspannung gegen nicht gelöste Verunreinigungen verwerthen. Die unter Ausschluss möglicher Fehler aus der Steighöhe in einem Rohr berechneten grössten Werthe der Oberflächenspannung werden aus diesem Grunde die wahre Oberflächenspannung des reinen Wassers darstellen.

Indem man von vornherein darauf ausgeht, durch passende Vorbereiterung eine gute Benetzbarkeit der Röhrenwandung, wo es irgend angeht, zu erzwingen, erleichtert man sich in jeder Beziehung die sonst schwere Aufgabe reine capillare Oberflächen zu erhalten und erzielt eine beachtenswerthe Uebereinstimmung und Genauigkeit verschiedener Messungen unter sonst gleichen Bedingungen. Secundäre Verunreinigungen der capillaren Oberfläche gefährden dann in der Regel zugleich die Benetzbarkeit.

Gute Benetzbarkeit im Zusammenhang mit den grössten Steighöhen wurden erreicht, wenn die Glasröhren in Salpetersäure oder in Kalilauge eine Zeit lang gelegt und dann mit destillirtem Wasser gewaschen wurden. Im Verlaufe meiner Erfahrungen gab ich der Kalilauge den Vorzug, um nicht durch die aus der Salpetersäure aufsteigenden Dämpfe belästigt zu werden.

Eine Wassersaugpumpe (zugleich als Gebläse construirt)

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **17.** p. 356. 1882.
2) G. Quincke, Wied. Ann. **52.** p. 4. 1894.

Digitized by Google

erleichterte und verkürzte das Wässern der Röhre in hohem Grade. Das Ende der einzelnen Beobachtungsröhren wurde durch einen Gummischlauch in Verbindung mit der Saugpumpe gebracht, das andere Ende in destillirtes Wasser eingetaucht; ein continuirlicher Wasserstrom wusch dann die innere Wandung der Röhren energisch, beliebig lange ab. Eine zwischengeschaltene hinlänglich grosse Woulff'sche Flasche diente zur Aufnahme des aufgesogenen Wassers. Wurde die Pumpe als Gebläse benutzt, so erhielt ich in ähnlicher Weise eine Vorrichtung, luftgesättigtes Wasser herzustellen, die für meine darauf bezüglichen Studien (vgl. § 8) besonders bequem war. Kam es endlich darauf an, das Innere der Beobachtungsröhren absolut rein und staubfrei zu trocknen, so wurde in der zuerst beschriebenen Anordnung vor das Beobachtungsrohr mit Hülfe eines Gummischlauches ein mit einem Wattepfropfen verstopftes Glasrohr vorgeschalten, welches den Staub aus der Luft zurückhielt.

An so vorbereiteten reinen trocknen Röhren erhielt ich unter kurzer Anfeuchtung der durch eine Marke bezeichneten Contactlinie auch bei grosser Beweglichkeit der Gesammtkuppe in der Regel kleinere Steighöhen, als wenn die Röhren nach dem Waschen nicht getrocknet waren. Ich will kurz zur Bezeichnung des Unterschiedes der Vorbereitung von dem nassen und trockenen Verfahren sprechen. Ich erhielt bei der Temperatur 22,4° C. in Trommelumgängen des Höhenmikrometers folgende Steighöhen:

an den Röhren (1)

trocken	22,84	36,01	53,38	77,26
nass	22,90	36,11	53,51	77,64

an den Röhren (2)

trocken	33,81	56,28	82,00
nass	34,04	56,40	82,21

an den Röhren (3)

trocken	33,22	40,42	48,44
nass	33,27	40,57	48,61

an den Röhren (4)

trocken	26,00	51,75	77,97
nass	26,05	51,84	78,06

Digitized by Google

an den Röhren (5)

trocken	33,30	47,63	94,29
nass	33,41	47,79	94.74.

Die weiteren Röhren (6) und (7) wiesen unter Anwendung des trockenen Verfahrens bei dieser Beobachtungsreihe keine Benetzbarkeit auf.

Ich lasse dahingestellt, ob die hier unter Anwendung des trockenen Verfahrens wahrgenommene Verschiebbarkeit der Contactlinie noch immer auf vollkommene Benetzbarkeit oder schon auf einen kleinen endlichen Randwinkel deutet; im ersten Falle wäre infolge der Abnahme der Oberflächenspannung auf eine Verunreinigung der Oberfläche zu schliessen. Wie dem auch sei, die mitgetheilten Beobachtungen werden es als vollkommen gerechtfertigt erscheinen lassen, dass die definitiven Beobachtungen nur mit Röhren angestellt sind, die nach dem nassen Verfahren vorbereitet wurden.

Die Empfindlichkeit der für meine Beobachtungen maassgebenden capillaren Oberflächen konnte ich sehr einfach in folgender Weise zur Anschauung bringen: führte ich von oben her einen kurz zuvor ausgeglühten dünnen Platindraht in das Steigrohr bis zur Kuppe durch, so trat keine Aenderung der Steighöhe ein. Hatte ich aber den Draht durch meine Hand gezogen, so trat eine sichtbare Senkung der Kuppe ein, die verschieden, offenbar je nach der Grösse der Verunreinigung, ausfiel und den Charakter einer theils bleibenden, theils vorübergehenden Störung annahm.

§ 8.

Eine erneute Prüfung wandte ich der *Frage* zu, *ob wirklich der Luftgehalt des Wassers von Einfluss auf die Constanz der Erscheinungen sei.* Frühere Beobachtungen hatte ich in diesem Sinne geglaubt deuten zu können [1]), aber der geringe Einfluss, den in Wasser gelöste Luft bei niedrigen Drucken auf die Capillarerscheinungen hat [2]), liessen mir diese Deutung gegenwärtig doch wieder zweifelhaft erscheinen.

Ich habe in der mannigfaltigsten Weise den Luftgehalt des Wassers zu variiren gesucht und ich habe diesmal keinen

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **11.** p. 192 f. 1880.
2) A. Kundt, Wied. Ann. **12.** p. 538. 1881.

Digitized by Google

Einfluss gefunden, vorausgesetzt, dass ich die Vorsicht anwandte, die Röhren mit sammt dem Wasser *nicht* auszukochen. Kochte ich dagegen die Beobachtungsröhren — es wurde zu diesen Versuchen eine besondere Serie von Röhren benutzt — $^1/_2$ Stunde in Wasser aus, so ging bei den harten, in Wasser wenig löslichen Gläsern die Benetzbarkeit vollständig verloren, bei den weichen, in Wasser mehr löslichen Gläsern wurde sie zum mindesten gefährdet.

Dieser Einfluss des Auskochens war mir so unerwartet, dass ich nach secundären Gründen dafür suchte. Ich dachte daran, dass die Siedehitze fettige Stellen der Aussenwandung, wie sie etwa von einer Berührung mit dem Finger herrührten, längs der Oberfläche nach der Innenwandung ausbreite und dadurch das Aufhören der Benetzbarkeit bedinge. Bei wiederholter Reinigung in Kalilauge vermied ich daher jede Berührung mit den Fingern, wandte nur die Pincette an, ohne eine Aenderung der Erscheinung zu erhalten. Es blieb dabei: dieselben Röhren, welche bei kalter Behandlung vollkommene Benetzbarkeit aufwiesen, verloren solche nach dem Auskochen im Wasser. Vielleicht, dass diese Thatsache in Beziehung steht zu den Veränderungen der Glasoberflächen, durch welche das Auftreten der Warburg'schen Wasserhaut gehindert wird. Uebrigens stellte neue kalte Behandlung der ausgekochten Röhren mit Kalilauge und Wasser die Benetzbarkeit wieder her.

Das angewandte Wasser war destillirt, rührte mit Ausnahme einer Beobachtungsreihe, welche gleich namhaft gemacht werden soll, aus einer hiesigen Mineralwasserfabrik her, welche mit kupfernen Destillirkolben arbeitet, und wurde in einem grossen Ballon aus grünem Glas bezogen. Zur Sicherheit wurden alle Pipetten und Gefässe, durch die das Wasser bis zur definitiven Beobachtung ging, aus dem schwer löslichen Jenaer Normalglas oder aus Porzellan gewählt.

In der Voraussicht, dass geringfügige Modificationen in der Behandlung des Wassers die Resultate kaum wahrnehmbar beeinflussen würden, veränderte ich von Beobachtungsreihe zu Beobachtungsreihe bei kalter Behandlung der Röhren die Bedingungen:

In den folgenden Tabellen § 10 beziehen sich die 1. und 7. Horizontalreihe auf destillirtes Wasser, welches wohl nicht

Digitized by Google

ganz luftgesättigt war, nur an der Luft gestanden hatte. Mit vollkommen luftgesättigtem Wasser wurden die in der 2. Horizontalreihe angegebenen Werthe, mit kurz zuvor ausgekochtem Wasser die in der 4. Horizontalreihe angegebenen Werthe erhalten. Die in der 8., 5. und 6. Horizontalreihe angegebenen Werthe beziehen sich auf eine drei Tage hindurch fortlaufende Reihe von Beobachtungen, welche dazu dienen sollte festzustellen, ob die Länge der Berührungszeit der Röhrenwandungen mit Wasser von Einfluss sei. Endlich beziehen sich die Werthe der 3. Horizontalreihe zur Prüfung der Quincke'schen Deutung einer seiner Beobachtungen [1]) auf Wasser, welches von mir selbst aus käuflich destillirtem Wasser vor zwölf Jahren noch einmal überdestillirt war und solange in einer hellgrünen Flasche gestanden hatte.

Berücksichtigt man die Temperaturunterschiede der einzelnen Beobachtungsreihen, so wird man einen Einfluss des Wassers, herrührend von Vorbehandlungen, wie den erwähnten, nicht behaupten können.

§ 9.

Die *Temperatur* ist der einzige Factor, dem künftig wohl eine noch grössere Beachtung zugewandt werden könnte. Zwar hinderte das grosse, hohe Beobachtungszimmer in Verbindung mit zweckmässigem Oeffnen der Fenster selbst in den heissen Sommermonaten Juni und Juli, in denen die Beobachtungen vorgenommen wurden, solange keine Sonne auf einem der Fenster, lag während der Vormittagstunden von 9—12 Uhr Schwankungen der Zimmertemperatur um $^1/_2{}^0$ C.; die Temperatur des Wassers schwankte sogar nur höchstens um 0,2° C. Aber infolge der Verdunstung hält sich die Temperatur des Niveaus dauernd um 1° C. tiefer als die Zimmertemperatur.

Durch den Unterschied der Wasser- und Zimmertemperatur entsteht die Unsicherheit, wie die Temperatur der Kuppe zu rechnen ist, auf welche es allein ankommt. Sinkt die Temperatur des Niveaus durch beständiges Verdunsten um 1° unter die Lufttemperatur, so wird in der Nähe der Kuppe in dem Sinne von beständiger Verdunstung nicht die Rede sein, und

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 564. 1877.

man wird annehmen dürfen, dass sich die Temperatur der Kuppe um so mehr der Lufttemperatur nähert, je höher die Steighöhe, je enger also das Rohr ist.

Eben dieser Unsicherheit wegen habe ich auch zunächst darauf verzichtet die Oberflächenspannung aus meinen Beobachtungen für die einzelnen Temperaturen zwischen 18,6° C. und 22,8° C. zu berechnen; übrigens steht die Grösse des Temperatureinflusses, welche sich aus meinen Beobachtungen ergebe würden, mit den sonst darüber bekannten Angaben in Einklang, wonach die Capillaritätsconstante des Wassers a^2 in [mm²] sich um $\pm$ 0,02 bis 0,03 pro Grad ändert.

Ich beabsichtige den Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenspannung des Wassers innerhalb eines grösseren Temperaturintervalles zu einem besonderen Gegenstand genauer Messungen zu machen und denke dann Sorge dafür zu tragen, die Temperatur des Niveaus in der Höhe der Zimmertemperatur zu halten.

Den vorliegenden Beobachtungen ist zunächst noch die Temperatur des Wasserniveaus zu Grunde gelegt worden.

Durch die Temperaturänderungen der Kuppe sind bei dem leicht beweglichen Wasser Schwankungen der Steighöhe bei Beginn der Beobachtungen bedingt, welche sich bald im Sinne eines Ansteigens, bald im Sinne eines Fallens äussern. Zwei Minuten genügten in der Mehrzahl der Fälle den definitiven Temperaturausgleich und damit die definitiv zu beobachtende Steighöhe des Wassers herbeizuführen.

Die Werthe für die so mindestens zwei Minuten nach ihrer Herstellung beobachteten Steighöhen sind in den folgenden Tabellen nach steigender Temperatur geordnet. Man wird deutlich die im allgemeinen regelmässig verlaufende Abnahme der Steighöhen mit wachsender Temperatur erkennen und eine Anschauung von der Genauigkeit der Beobachtungen gewinnen, die schon immer als eine erhebliche bezeichnet werden dürfte, trotzdem, wie gesagt, noch eine Besserung denkbar ist, die dahin zielt, die Temperatur des Niveaus mit der Temperatur der umgebenden Luft in Uebereinstimmung zu erhalten.

§ 10.

Ich theile nun die an den einzelnen Röhren beobachteten Steighöhen zunächst in Trommelumgängen der Mikrometerschraube (1 Trommelumgang = ca. 0,503 mm) mit. Da die Einstellung auf das Niveau innerhalb weniger Trommelumgänge an derselben Stelle der Mikrometerschraube erfolgte, wird es genügen etwaige Fehler der Mikrometerschraube an den durch arithmetische Mittelnahme erhaltenen Werthen der Steighöhen zu corrigiren.

Die arithmetische Mittelnahme der beobachteten Steighöhen und Temperaturen hat für die Beobachtungsresultate den doppelten Vortheil, einmal die Genauigkeit der numerischen Angabe der Steighöhe zu erhöhen, sodann aber zugleich sämmtliche Steighöhenwerthe nahezu auf dieselbe Wassertemperatur 20,2° C. zu reduciren. Ebenso wie man innerhalb geringer Temperaturintervalle eine lineare Abhängigkeit der Capillaritätsconstante a^2 von der Temperatur in Ansatz zu bringen pflegt, wird man eine solche auch für die Steighöhe in einem und demselben Rohre in Ansatz bringen dürfen. Die arithmetischen Mittelwerthe finden sich in den folgenden Tabellen für die Steighöhen und Temperaturen daher gleich hinzugefügt.

Es wurden beobachtet in Trommelumgängen die Steighöhen von:

1. Vier Röhren aus Jenaer Normalglas 16^{III}

23,10	36,41	53,90	78,30	Temp. = 18,6° C.
23,07	36,36	53,88	78,26	18,6
23,05	36,34	53,85	78,25	19,1
23,00	36,27	53,69	78,05	19,9
22,93	36,19	53,57	77,76	21,8
22,86	36,17	53,58	77,76	22,0
22,90	36,11	53,51	77,69	22,4
22,88	36,09	53,48	77,62	22,7
$22{,}97_4$	$36{,}24_{25}$	$53{,}68_{25}$	$77{,}96_1$	20,15

2. Drei Röhren aus Jenaer Einschmelzglas

34,35	56,85	82,84	Temp. = 18,6° C.
34,31	56,83	82,75	18,6
34,31	56,80	82,77	19,1
34,21	56,64	82,53	19,9
34,10	56,46	82,27	21,7
34,07	56,46	82,23	21,9
34,04	56,40	82,21	22,4
34,06	56,38	82,12	22,6
$34{,}18_1$	$56{,}60_{25}$	$82{,}46_5$	20,1

Digitized by Google

3. Drei Röhren aus Jenaer Glas 223^{III}

33,53	40,85	48,99	Temp. = 18,6° C.
33,57	40,85	48,95	18,6
33,57	40,85	48,94	19,1
33,49	40,82	48,88	20,0
33,36	40,60	48,65	21,7
33,32	40,61	48,62	21,9
33,27	40,57	48,61	22,4
33,32	40,58	48,63	22,6
$33{,}42_9$	$40{,}71_6$	$48{,}78_4$	20,1

4. Drei Röhren aus Jenaer Borosilicatglas 59^{III}

26,29	52,29	78,73	Temp. = 18,6° C.
26,27	52,28	78,68	18,6
26,22	52,19	78,59	19,1
26,17	52,10	78,44	20,0
26,08	51,95	78,19	21,8
26,04	51,87	78,09	22,0
26,05	51,84	78,06	22,4
26,04	51,83	78,04	22,7
$26{,}14_5$	$52{,}04_4$	$78{,}35_{25}$	20,15

5. Drei Röhren aus ganz altem Thüringer Glase

33,67	48,18	95,43	Temp. = 18,6° C.
33,66	48,17	95,58	18,7
33,71	48,18	95,64	19,1
33,59	48,06	95,39	20,0
33,41	47,81	94,77	21,9
33,34	47,81	94,81	22,0
33,41	47,79	94,74	22,4
33,43	47,84	94,92	22,8
$33{,}52_{75}$	$47{,}98_0$	$95{,}16_0$	20,2

6. Drei Röhren aus jungem Thüringer Glase

19,30	35,47	57,51	Temp. = 18,6° C.
19,27	35,50	57,48	18,7
19,28	35,43	57,46	19,1
19,18	35,34	57,21	20,1
19,14	35,23	57,05	22,0
19,14	35,22	57,07	22,1
19,09	35,20	57,01	22,4
19,11	35,19	57,02	22,8
$19{,}18_9$	$35{,}32_{25}$	$57{,}22_6$	20,25

7. Drei Röhren aus jungem Ehrenfelder Bleikrystall

—	—	—	
20,77	28,49	—	Temp. = 18,7° C.
20,92	28,44	37,60	19,1
20,86	28,32	—	20,1
20,79	28,21	37,38	20,1
20,81	28,25	—	22,1
—	—	—	—
20,82	28,21	37,33	22,8
$20{,}82_8$	$28{,}32_0$		20,35
		$37{,}43_7$	20,85

Von allen Glassorten verloren die aus Ehrenfelder Bleikrystallglas hergestellten Röhren am leichtesten die Benetzbarkeit, darauf deuten die Striche in der letzten Tabelle.

§ 11.

Die Vergleichung der zur Messung der Steighöhen benutzten Mikrometerschraube mit dem auf dem hiesigen königlichen Aichamt befindlichen *Normalmeterstab* bei einer Temperatur von 20,7° C. ergab unter Anbringung der 1885 in Berlin dafür angegebenen Correctionen einschliesslich der Berücksichtigung der Temperaturausdehnung folgende direct für die beobachteten Steighöhen zu benutzende Tabelle.

10	Trommelumgänge =	5,032 mm
20	„	10,060
30	„	15,095
40	„	20,128
50	„	25,162
60	„	30,190
70	„	35,223
80	„	40,259
90	„	45,295
100	„	50,331

Diese fundamentale Vergleichung mit normalen Millimetern diente unter Anwendung etwa 7 cm langer Maassstäbe, welche mit derselben Theilmaschine passend für das Höhenmikrometer sowie für das Objectschraubenmikrometer getheilt waren, auch zur Auswerthung der Trommelumgänge des Objectschraubenmikrometers (1 Trommelumgang = 0,20052 mm, vgl. § 5).

Es berechnen sich die § 10 durch Mittelnahme erhaltenen Steighöhen in Millimetern für:

1. Vier Röhren aus Jenaer Normalglas 16^{III}

   11,55$_7$ mm 18,23$_7$ mm 27,01$_5$ mm 39,23$_2$ mm

2. Drei Röhren aus Jenaer Einschmelzglas

   17,19$_9$ mm 28,48$_4$ mm 41,50$_0$ mm

3. Drei Röhren aus Jenaer Glas Nr. 223^{III}

   16,82$_1$ mm 20,48$_8$ mm 24,55$_0$ mm

4. Drei Röhren aus Jenaer Borosilicat 59^{III}

   13,15$_4$ mm 26,19$_1$ mm 39,42$_9$ mm

5. Drei Röhren aus ganz altem Thüringer Glase

   16,87$_0$ mm 24,14$_5$ mm 47,89$_4$ mm

Digitized by Google

6. Drei Röhren aus jungem Thüringer Glase

9,65$_6$ mm 17,77$_4$ mm 28,79$_8$ mm

7. Drei Röhren aus jungem Ehrenfelder Bleikrystall

10,47$_7$ mm 14,24$_9$ mm 18,83$_8$ mm

§ 12.

Unter der Anwendung der schon in meinen früheren Arbeiten für Röhren von kreisförmigem Querschnitt und für vollkommen benetzende Flüssigkeiten benutzten Formel:

$$a^2 = r h \left(1 + \frac{1}{3}\frac{r}{h} - 0{,}1288\left(\frac{r}{h}\right)^2\right)$$

berechnet sich aus den § 5 für den mittleren Röhrenradius und aus den § 11 für die mittlere Steighöhe bei ca. 20,2° C. gegebenen Werthen die Capillaritätsconstante a^2 in [mm^2]:

1.	(14,80$_5$)	(14,84)	(14,83)	14,80	Temp. = 20,15° C.
2.	14,80	14,80$_5$	(14,83)		20,1
3.	14,79	14,80$_5$	(14,82)		20,1
4.	14,80	14,79	14,80		20,15
5.	[14,76]	14,79	14,78		20,2
6.	[14,78]	14,79	(14,81)		20,25
7.	[14,77]	14,79			20,35
			(14,81)		20,85

Diese Werthe lassen in ihrer Gesammtheit schon an und für sich einen Einfluss der Glaswandung, d. h. des Materials als zweifelhaft erscheinen, ist er vorhanden, so kann er nur als sehr gering bezeichnet werden.

Meine ursprüngliche Voraussetzung einer Einflusslosigkeit des Materials findet sich aber noch mehr bestätigt, wenn wir die so erhaltenen Werthe a^2 verbinden mit den § 5 angegebenen Werthen für die Excentricität e der einzelnen Röhrenquerschnitte. Ich schliesse die Werthe, welche sich aus Beobachtungen an Röhren mit besonders grosser Excentricität ergeben haben, in runde Klammern, ich unterstreiche die Werthe, welche sich aus Beobachtungen an Röhren mit besonders kleinen Excentricitäten ergeben haben, und wir bemerken, dass die ersteren Werthe besonders gross, die letzteren Werthe besonders klein sind.

In der That bestätigt auch die Analogie mit den Steighöhen zwischen planparallelen Platten, dass Röhren mit grosser

Excentricität unter Zugrundelegung eines mittleren Radius nach dem Schema für einen kreisförmigen Querschnitt berechnet, zu grosse Werthe der Capillaritätsconstanten erwarten lassen. Wir werden also in den eingeklammerten höheren Werthen nicht etwa einen Einfluss der Glaswandung oder der Krümmung der Wand zu sehen haben, sondern nur die Folge eines nicht ganz genau mehr zutreffenden Rechnungsschemas.

Als besonders klein fallen vielleicht die in eckigen Klammern eingeschlossenen, unterstrichenen Werthe auf. Von diesen bezieht sich der unter 5. stehende Werth 14,76 auf das Rohr aus altem Thüringer Glas, welches die Contactlinie des Querschnittsbruches als eine verhältnissmässig breite dunkle Linie unter dem Mikroskop markirte (vgl. § 4). Die innere Contour schien die in Betracht kommende zu sein, aber innerhalb des dunkeln Randes war die Einstellung der Ocularlinie auf das Bild der innern Contour eine verhältnissmässig unsichere. Die unter 6. und 7. stehenden Werthe 14,78 und 14,77 beziehen sich auf die beiden Röhren mit grösstem Querschnitt und scheint es nicht ausgeschlossen, dass bei so grossen Querschnitten die angewandte Näherungsformel für a^2 nicht mehr genügt.

Nach diesen Bemerkungen können wir als Capillaritätsconstante des Wassers bei ca. 20,2° C. den conventionellen Werth

$$a^2_{20,2} = 14{,}79 \ [mm^2]$$

zu Grunde legen, wobei die letzte Stelle vielleicht um eine Einheit unsicher ist. Unter Rücksicht auf die Dichte des Wassers bei 20,2° C. = 0,9982, bestimmt sich daraus die Oberflächenspannung des Wassers bei 20,2° C.

in conventionellem Maass $T_{20,2} = 7{,}38_2 \left[\frac{mg}{mm}\right]$

in absolutem Maass $T_{20,2} = 72{,}45 \left[\frac{g}{sec^2}\right]$

Die erhaltenen Resultate weisen eine grosse innere Uebereinstimmung auf, sie entsprechen vollkommen dem in sich geschlossenen Gedankensystem, welches in den bekannten Capillaritätstheorien seinen consequenten Ausdruck findet. Ihre Deutung dürfte nach den gewöhnlichen Anschauungen einen hohen Grad von innerer Wahrscheinlichkeit für sich

Digitized by Google

haben. Jedenfalls liegt danach keine Veranlassung vor, einen auch nur geringen Einfluss des Röhrenmaterials auf die Steighöhen in capillaren Röhren zuzugeben.

§ 13.

Die weitere Discussion würde sich mit der *Frage* zu beschäftigen haben, *inwiefern das angewandte Beobachtungsverfahren den höchsten Anforderungen an Reinheit der Wasseroberfläche entspricht.* Es ist ja gerade das Verhalten von reinen Wasseroberflächen und die Aufgabe, reine Wasseroberflächen herzustellen, in neuerer Zeit wiederholt zum Studium von eingehenden Untersuchungen gemacht, ich erinnere an die Arbeiten von Röntgen[1]) und Lord Rayleigh[2]); es ist auch bekannt, dass anfänglich reine Wasseroberflächen schon durch das blosse Stehen sich ändern und z. B. die Bewegungen schwimmender Kampferstückchen hemmen, welche frische Wasseroberflächen aufweisen. Dabei ist die Frage noch offen geblieben, woher sich diese Verunreinigungen beim Stehen bilden, ob sie aus der Luft herrühren, ob sie von vornherein im Wasser suspendirt waren (vgl. § 15).

Solche Verunreinigungen sind vorzugsweise an grösseren Oberflächen direct beobachtet und studirt worden, und die Annahme scheint nicht unberechtigt, dass gerade kleine capillare Oberflächen, wenn sie einmal rein hergestellt wurden und eine verhältnissmässig abgeschlossene, geschützte Lage haben, auch verhältnissmässig lange rein erhalten bleiben können (vgl. § 15). Auf die Reinheit der kleinen Kuppenoberflächen kommt aber für die Methode der capillaren Steighöhen alles an, während die Reinheit des äusseren grossen Niveaus dabei vollkommen gleichgültig bleibt.

Bei dem von mir angewandten nassen Reinigungsverfahren der Röhren scheinen nun die Bedingungen für die Bildung *reiner* capillarer Oberflächen besonders günstig. Das einzelne Rohr befindet sich für gewöhnlich in einem Reagensglase vollkommen im Innern der zu untersuchenden Flüssigkeit. Kurz vor der Beobachtung wird das Rohr mit einer Pincette aus dem Reagensglase gehoben; zur Sicherheit kann man noch

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **41.** p. 321. 1890 u. **46.** p. 152. 1892.
2) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **48.** p. 127. 1890.

Digitized by Google

vorher die Flüssigkeitsoberfläche innerhalb des Reagensglases durch Uebergiessen erneuern. Bei dem Herausheben vergrössert sich die Oberfläche längs der Röhrenwandungen beträchtlich; es ist bekannt, dass momentane Vergrösserung der Oberfläche ein sehr wirksames Mittel ist, reine Oberflächen herzustellen. Dieses Mittel erscheint hier um so wirksamer, als die Kuppe, auf deren Reinheit es allein ankommt, sofort sich in das Innere der Röhre zurückzieht und hier schon darum so leicht gegen äussere Einwirkungen und Verunreinigungen geschützt bleibt, weil die an der Röhrenwandung haftende dünne Wandschicht eine schnelle Ausbreitung von Verunreinigungen nicht wie eine freie Wasseroberfläche gestattet, überdies auch der innere und äussere Kantenrand des Glasrohres einigen Schutz gewähren dürfte.

Ich habe an besonderen Versuchsröhren Studien in der Richtung angestellt, dass ich das Niveau mit Olivenöl absichtlich stark verunreinigte und nun durch die verunreinigte Oberflächenschicht das nasse, unten durch eine Wassersäule oder einen Tropfen abgesperrte Beobachtungsrohr ohne besondere Vorsicht einführte. Die Steighöhe wurde dieselbe wie früher gefunden, zugleich bemerkte ich, wie träge sich jetzt die Niveauoberfläche äusseren Erschütterungen gegenüber verhielt im Gegensatz zu den sonst verwandten reinen Oberflächen, welche bei ihrer Empfindlichkeit gegen äussere Erschütterungen die Einstellung auf das Niveau trotz der günstigen Lage des Instituts fernab von dem Strassenverkehr bisweilen erschwerten. Man erkennt, es ist ein Vorzug des nassen Verfahrens, dass es nicht auf die Reinheit des Niveaus, welche nur schwer zu erhalten wäre, ankommt, wohl aber alles auf die Reinheit der allenthalben benetzten Innenwandung des Rohres in der Nähe der Kuppe.

Das trockene Verfahren von Quincke[1]) sucht in anderer Weise reine capillare Oberflächen herzustellen. Es macht sich die Erfahrung zu Nutzen, dass ausgeglühte Körper eine reine Wasseroberfläche nicht verunreinigen. Entsprechend wurden die capillaren Röhren frisch gezogen und entweder sofort benutzt, oder nachdem sie zugeschmolzen längere

1) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 13. 1894.

Digitized by Google

Zeit gelegen hatten. Wenn also hier Verunreinigungen stattfinden, können sie nur durch das trockene Glas oder seine Zersetzungsproducte stattfinden, und von solchen spricht auch Quincke.[1]) Es ist ein Vorzug des nassen Verfahrens, dass derartige secundäre Einflüsse fortgeschafft werden und nicht zur Geltung kommen können.

§ 14.

Nach meinen Beobachtungen würde bei 18° C. der Werth der Oberflächenspannung des Wassers etwa 7,41 [mg mm] betragen. Dieser Werth erscheint kleiner als die Mehrzahl der von Hrn. Quincke in seinen Tabellen[2]) angegebenen Werthe, und so könnte es auf den ersten Blick scheinen, dass das trockene Beobachtungsverfahren reinere capillare Oberflächen ergeben habe, einfach aus dem Grunde, weil höhere Oberflächenspannungen reineren Wasseroberflächen entsprechen. In dieser Weise hat schon früher Hr. Quincke die grössten Werthe der Oberflächenspannung, bei welcher Methode sie sich ihm auch boten, als dem wahren Werthe am nächsten liegend betrachtet; die Güte der Beobachtungsmethode wurde geradezu nach der Grösse der Oberflächenspannungswerthe, welche sie lieferte, beurtheilt. In dieser Weise wird er auch diesmal die kleineren von ihm unter gleichen Bedingungen selbst an derselben Glassorte erhaltenen Werthe als durch Verunreinigung der Oberfläche getrübt betrachten.

Ehe man sich indess auf den Standpunkt stellt, allenthalben die grössten Werthe der Oberflächenspannung einseitig zu bevorzugen, wird nachzusehen sein, ob nicht vielleicht noch andere Einflüsse vorliegen können, welche einen zu grossen Werth der Oberflächenspannung finden lassen, und in diesem Sinne scheinen mir bis auf weiteres die Querschnittsbestimmungen der Röhren oder doch wenigstens die Angaben darüber bei Hrn. Quincke nicht von jedem Zweifel frei zu sein.

Ich darf hier vielleicht meine eigenen Erfahrungen sprechen lassen. Ehe ich mich der mühsamen Ausmessung der für

1) G. Quincke, Wied. Ann. **52.** p. 5, 16. 1894.
2) G. Quincke, Wied. Ann. **52.** p. 14. 15. 1894.

Digitized by Google

meine Beobachtungen in Betracht kommenden Röhrenquerschnitte mit Hülfe des Objectschraubenmikrometers unterzog — die Ausmessung jeden Querschnitts beanspruchte, von allen Rechnungen abgesehen, nahe eine Stunde —, hatte ich sämmtliche Röhrenquerschnitte mit Hülfe eines hunderttheiligen Ocularmikrometers ausgemessen, wie es in tadelloser Ausführung dem Mikroskop von Zeiss beigegeben war. Diese Messungen waren um so unbefangener angestellt, als ich mich zunächst durchaus auf sie zu beschränken gedachte. Erst unerwartete Endresultate in der Berechnung der Capillarconstanten, theilweise in der Richtung der von Hrn. Quincke erhaltenen, veranlassten mich, den Querschnittsbestimmungen eine erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden und zum Objectschraubenmikrometer überzugehen.

Der Vergleich beider Methoden ergab sämmtliche Querschnitte unter Anwendung des Ocularmikrometers ohne Ausnahme zu gross. Selbst bei Anwendung der optisch so gut durchgearbeiteten achromatischen Objective B und AA[1]) erhielt ich gegen die mit dem Objectschraubenmikrometer erhaltenen Werthe Abweichungen von der Ordnung $^5/_{1000}$. Bei schwächeren Vergrösserungen (30- und 16fach) mit den Objectiven a_3 und a_2, die für grössere Querschnitte zur Anwendung kommen mussten, zeigte die Einstellung auf das Centrum Parallaxe an den Rändern und Einstellung auf Randbilder Parallaxe im Centrum; es trat ferner die auch wohl sonst bekannte Erscheinung auf, dass der Werth der Ocularmikrometertheile nach den Grenzen des Gesichtsfeldes zu anstieg — eine Erscheinung, welche die Firma C. Zeiss wohl auch veranlasst hat, in der Regel nur 50theilige Ocularmikrometer auszugeben, deren Theilung sich von der Mitte des Gesichtsfeldes nicht allzuweit entfernt.

Die Wiederholung der Ausmessung eines Querschnittes mit Hülfe des Ocularmikrometers kurz vor Abschluss der Arbeit führte zu etwas günstigeren Resultaten, und ich zweifle nicht, dass sich brauchbarere Messungen würden durchführen lassen, als sich mir anfangs ergeben wollten. Aber die Ueberlegenheit des Objectschraubenmikrometers vor dem Ocular-

1) Zeiss, Katalog p. 22. 1891, 85- und 50fache Vergrösserung.

Digitized by Google

mikrometer trat mir bei dieser Wiederholung der ursprünglichen Messungsmethode besonders deutlich entgegen.

Die wesentlichen Vorzüge des Objectschraubenmikrometers vor dem Ocularmikrometer sind die, dass die Einstellung stets in dem Centrum des Gesichtsfeldes erfolgt, dass man ganz unabhängig von der Schärfe der Einstellung auf die deutliche Sehweite ist, ein Umstand, der gerade bei der Ausmessung nicht vollkommen ebener Querschnitte von Wichtigkeit wird — und dass man nicht wie beim Ocularmikrometer auf verhältnissmässig schwache Vergrösserungen beschränkt bleibt. Bei meinen Ausmessungen habe ich z. B. auf die ganze Serie von Querschnitten die hundertfache (genauer 115fache) lineare Vergrösserung anwenden können.

Es würde verfehlt sein, wollte ich auf Grund meiner Erfahrungen bestimmte Angriffe gegen die ocularmikrometrischen Messungen des Hrn. Quincke erheben, aber das werde ich auf Grund eben dieser Erfahrungen wohl sagen dürfen, dass das Ocularmikrometer zwar eine sehr bequeme Verwendung in allen den Fällen findet, in denen es nicht auf die grösste Genauigkeit ankommt, dass aber die Genauigkeit des Ocularmikrometers für die vorliegend in Betracht kommenden Querschnittsmessungen nicht ausreicht. [1])

Nehme ich hinzu, dass Hr. Quincke es unterlassen hat, irgend welche Angaben über die Excentricität der von ihm angewandten Röhren zu machen, so bleibt vor der Hand die Möglichkeit offen, dass ein Theil der verhältnissmässig gross ausgefallenen Werthe für die Oberflächenspannung des Wassers, sowie ihrer Unterschiede bei den verschiedenen Glassorten und Röhrendurchmessern auf den Einfluss einer nicht ganz genauen Querschnittsausmessung oder einer verhältnissmässig grossen Excentricität zurückgeführt werden kann.

Unter den von Hrn. Schott mir übersandten Vorräthen habe ich nachträglich gefunden, dass z. B. die Röhren aus Jenaer Normalglas eine besonders grosse Excentricität auf-

1) Selbstverständlich erkläre ich mich in dem Obigen *nicht* gegen die völlig einwurfsfreie Anwendung von Ocularschraubenmikrometern bei Messinstrumenten wie Spectrometer und Kathetometern, bei denen sich das Mikroskop bez. Fernrohr dauernd in demselben Abstand vom Object befindet.

Digitized by Google

wiesen, das gibt wie bei Quincke zu grosse Werthe der Oberflächenspannung; die Röhren aus dem schwer schmelzbaren Jenaer Glase Nr. 59^{III} zeichneten sich durch besonders vollkommene kreisförmige Querschnitte aus, das gibt wie bei Quincke die kleineren, richtigeren Werthe der Oberflächenspannung.

§ 15.

Ich habe schon oben (§ 13) darauf hingewiesen, dass die Frage bisher offen geblieben ist, woher sich Verunreinigungen reiner Wasseroberflächen beim Stehen bilden, ob sie aus der Luft herrühren, ob sie vielleicht von vornherein im Wasser als kleine unlösliche Theile suspendirt sind und vom Innern aus die Oberfläche bedecken. Ich neige mich der letzteren Anschauung zu und möchte unter diesem Gesichtspunkte eine Reihe bisher unaufgeklärter Erscheinungen zusammenfassen.

Quincke beobachtete an flachen Luftblasen in Wasser eine Abnahme der Oberflächenspannung des Wassers um 6—10 Proc. des ursprünglichen Werthes, während diese Abnahme in engen Capillarröhren von weniger als 1 mm Durchmesser fehlte.[1]) Diese Beobachtungen möchte ich in Beziehung setzen zu Liebreich's bemerkenswerthen Beobachtungen an capillaren todten Räumen[2]); es handelte sich dabei um Räume, deren Begrenzung gross im Verhältniss zu ihrem Volumen ist. Es lässt sich nach Liebreich's Beobachtungen erwarten, dass das Aufsteigen suspendirter Verunreinigungen bei geringem Auftrieb in engen Capillaren bereits in einem bemerkenswerthen Abstande von eingeengten capillaren Oberflächen ihre Grenze findet, während flache Luftblasen so ausgedehnte Oberflächen haben, dass diese für ein weiteres Aufsteigen suspendirter Verunreinigungen ein Hinderniss in dem Maasse wie vorher nicht mehr bieten.

Wenn Quincke bei wässerigen Salzlösungen selbst bei sehr geringer Concentration eine Abnahme der Oberflächenspannung von 30—40 Proc. des ursprünglichen Werthes findet[3]), so gibt meine Anschauung insofern eine sehr plausible Er-

1) G. Quincke, Wied. Ann. **52.** p. 5. 1894.
2) O. Liebreich, Sitzungsber. der Berliner Akad. 1890. p. 1239.
3) G. Quincke, Wied. Ann. **52.** p. 5. 1894.

Digitized by Google

klärung dafür, als durch die Lösung von Salzen, besonders wenn solche im pulverisirten Zustande aufgelöst werden, die Menge der in kleinen Theilchen suspendirten Verunreinigungen eine erheblich grössere sein wird. Nach dieser Richtung liesse meine Anschauung sogar eine directe Prüfung zu. Salzlösungen aus reinen nicht pulverisirten Krystallen oder vielleicht noch besser aus frisch ausgeglühten Salzperlen müssten die Quincke'schen Nachwirkungserscheinungen in geringerem Grade zeigen, als Salzlösungen aus zuvor pulverisirten Krystallen.

In der ungezwungensten Weise gibt meine Anschauung eine Erklärung dafür, dass nach Quincke Lösungen von geringen Mengen Salz die Oberflächenspannung des Wassers herabdrücken sollen.[1]) Das wäre doch sonst ein innerer Widerspruch, wo nach übereinstimmenden Beobachtungen von Quincke[2]) und mir[3]) der Werth der Oberflächenspannung mit zunehmendem Salzgehalt ansteigt. So haben denn auch Beobachtungen an capillaren Steighöhen bei Salzlösungen von geringer Concentration nichts von einer derartigen Anomalie aufgewiesen.[4])

Auch die § 8 behandelte Erscheinung, dass durch Auskochen der Röhren die Benetzbarkeit gefährdet wird, erscheint unter der Annahme einer Existenz suspendirter Verunreinigungen in einem neuen Lichte.

Das Einzige, was meiner Anschauung vielleicht entgegengestellt werden könnte, wären die gerade an Blasen von Hrn. Quincke so ausserordentlich gross erhaltenen Werthe der Oberflächenspannung des Wassers und wässeriger Lösungen. Nach den Discussionen der letzten Jahre scheinen mir diese Werthe aber soweit erschüttert[5]), dass eine Einwendung von dieser Seite als nicht zu erheblich zu nehmen sein dürfte.

Die im Wasser schwebenden Theilchen, welche eine Ver-

---

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 564. 1877.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 339, 560. 1877.

3) P. Volkmann, Wied. Ann. **17.** p. 390 unter 3. 1882.

4) G. Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 373. 1877; P. Volkmann, Wied. Ann. **17.** p. 365. 1882; C. W. Röntgen, Wied. Ann. **29.** p 207. 1886.

5) Abgesehen von den Arbeiten von Bashforth, Magie und Worthington möchte ich hier auch auf die Dissertation von E. Sieg (Berlin 1887) hinweisen.

Digitized by Google

unreinigung der Oberfläche herbeizuführen geeignet wären, hätte man sich als nicht löslich im Wasser vorzustellen. Ich habe schon früher auf den wesentlichen Unterschied aufmerksam gemacht, der zwischen Verunreinigungen besteht, die aufgelöst werden, und solchen, die nicht aufgelöst werden.[1]) Die letzteren bedingen andauernde Störungen und sind in der Regel mit Verlust der Benetzbarkeit verbunden, während die ersteren nur vorübergehende Störungen bedingen.

Hr. Quincke denkt bei der Verunreinigung seiner capillaren Oberflächen vornehmlich an Auflösung des Glases und der Zersetzungsproducte des Glases, und betrachtet es als selbstverständlich, dass diese eine Erniedrigung der Oberflächenspannung zur Folge haben.[2])

Entsprechend der Thatsache, dass Salzlösungen eine höhere Oberflächenspannung als reines Wasser haben, lässt sich durch Berührung einer reinen Steighöhenkuppe mit Salz ein momentanes, vorübergehendes Anwachsen der Steighöhe zur Anschauung bringen, welches darauf beruht, dass die durch Salzgehalt vergrösserte Oberflächenspannung im ersten Augenblicke im wesentlichen eine reine Wassersäule zu tragen hat, während eine Salzlösung von allenthalben gleicher Concentration vermöge ihres grösseren specifischen Gewichtes eine Abnahme der Steighöhe bedingt.

Befolgen die Zersetzungsproducte des Glases oder das Glas selbst die bekannten Gesetze der Salzlösung, so wäre bei Hrn. Quincke's trockenem Verfahren vielleicht eher eine Vergrösserung der Steighöhe zu erwarten. Denn die Auflösung vollzieht sich mit besonderer Intensität an der Stelle der Contactlinie, wie man z. B. leicht an einer Stange Kali causticum, die aus einer Wasseroberfläche hervorragt, beobachten kann und die Ausgleichung der Concentration des Lösungsmittels wird im Innern eines engen Capillarrohres nicht allzu schnell vor sich gehen.

Hr. Quincke hätte in diesem Sinne die von ihm in Tabelle II unter Nr. 12 und 13, 14 und 15 aufgeführten Beobachtungen verwerthen können; in seiner Darstellung stehen

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **17.** p. 389 unter 2. 1882.
2) G. Quincke, Wied. Ann. **52.** p. 5, 16. 1894.

Digitized by Google

sie im Widerspruch zu den unter 7. von ihm hervorgehobenen Resultaten. Gerade in diesen wenigen Beobachtungen nähert sich Hr. Quincke meinem nassen Verfahren, welches ihm wie mir grössere Steighöhen liefert.

§ 16.

Ich fasse die hauptsächlichsten *Resultate* meiner Arbeit in folgenden Sätzen zusammen:

1. Das kalte und nasse Reinigungsverfahren der Glasröhren (§ 7) überzieht die Innenwandungen der Röhren mit einer fest anliegenden Wandschicht von Wasser und erzielt so vollkommene Benetzbarkeit, also den Randwinkel 0°. Die stets beobachtete leichte und freie Beweglichkeit der Contactlinie[1]) hängt damit zusammen. Die innere Uebereinstimmung der von mir an verschiedenen Röhren einer Reihe von Gläsern erhaltenen Werthe der Oberflächenspannung des Wassers spricht gleichfalls dafür.

2. Das kalte und nasse Reinigungsverfahren der Glasröhren ist in hohem Grade geeignet, reine capillare Oberflächen im Innern der Röhren herzustellen und zu erhalten. Es erscheint überdies geeignet, etwaige secundäre, mit der Oberflächenspannung des reinen Wassers in keinem directen Zusammenhange stehende Einflüsse von vornherein zu entfernen. Die Empfindlichkeit der so erhaltenen capillaren Oberflächen gegen bekannte (§ 7) und theilweise unbekannte secundäre Einflüsse (z. B. Auskochen (§ 8)) spricht gleichfalls für die Reinheit der Oberfläche.

3. Je näher der Querschnitt der Beobachtungsröhren kreisförmig ist, um so mehr nähert sich unabhängig von dem Material der Röhrenwandungen die daraus berechnete Oberflächenspannung des Wassers dem Werthe 7,38 [mg/mm] bei

1) Es ist dieses ein Punkt, dem Hr. Quincke nicht immer genügende Beachtung zu schenken scheint. Die freie Beweglichkeit der Contactlinie ist eine Voraussetzung des Satzes von der Constanz des Randwinkels, und wo diese fehlt, kann von einem Randwinkel im Sinne dieses Satzes nicht gesprochen werden. Den Randwinkelwerthen, welche Hr. Quincke (Wied. Ann. 2 und Pogg. Ann. 160. 1877) misst, fehlt die freie Beweglichkeit der Contactlinie, und daher können diese Werthe nicht constant wiederkehren (z. B. in Blasen und Röhren).

Digitized by Google

20,2° C. Röhren mit excentrischem Querschnitt (im Sinne der Excentricität einer Ellipse) geben unter Einführung eines mittleren Durchmessers nach dem Schema des kreisförmigen Querschnittes berechnet, zu grosse Werthe der Oberflächenspannnng.

4. Die Grösse des Durchmessers der Capillarröhren beeinflusst, wenn überhaupt, die Berechnung der Oberflächenspannung des Wassers in dem Sinne, dass die Oberflächenspannung um so grösser gefunden wird, je kleiner der Durchmesser ist.

Königsberg i. Pr., August 1894.

Digitized by Google

3. *Bemerkungen zu meinen beiden Arbeiten über Capillarität aus den Jahren 1880 und 1882; von P. Volkmann.*

Die wesentlich vollkommeneren Hülfsmittel und die ungleich günstigeren Bedingungen, unter denen mir heute Beobachtungen, wie ich sie in den Jahren 1880 und 1882 angestellt habe [1]), möglich sind, lassen mir es wünschenswerth erscheinen, unter dem Eindruck meiner letzten Arbeit [2]) auf die früheren Resultate zurückzukommen.

Dieselben können durch zwei Momente getrübt sein, die Unvollkommenheit der mikroskopischen Messungen, welche ich übrigens schon in meinen ersten Arbeiten hervorgehoben, und die durch Parallaxe bedingte fehlerhafte Einstellung auf das Niveau.

Die Frage nach dem Einfluss der Krümmung der Wand auf die Constanten der Capillarität bei benetzenden Flüssigkeiten ist eine so fundamentale, dass ich sie mit den mir gegenwärtig zu Gebote stehenden Mitteln ohne allzu grossen Aufwand von Zeit demnächst wieder aufzunehmen gedenke; insbesondere würden dann wieder Beobachtungen an parallelen Platten mit denen an Röhren zu combiniren sein. Die Frage nach der Existenz einer Wandschicht, an der bei benetzenden Flüssigkeiten die capillare Erhebung stattfindet, wird dabei mit im Vordergrund des Interesses stehen.

Unter diesen Umständen hätte es keinen Zweck die mikroskopischen Messungen, welche den Plattenabstand und die Röhrendurchmesser jener Arbeit betreffen, jetzt zu wiederbolen — bleiben doch überdies noch die Einwendungen gegen die Genauigkeit der Niveaueinstellung bestehen.

Anders liegt die Arbeit, welche das Studium der Cohäsion von Salzlösungen betrifft. Die dort mitgetheilten Werthe der sogenannten wirklichen und specifischen Cohäsion der Salz-

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **11.** p. 177. 1880 u. **17.** p. 353. 1882
2) P. Volkmann, Wied. Ann. **53.** p. 633. 1894.

Digitized by Google

lösungen können in Bezug auf die entsprechenden Werthe für Wasser als relativ richtig aufrecht erhalten werden. Um sie absolut richtig zu erhalten, wären sie etwa mit meinen letzten Beobachtungen der Oberflächenspannung des Wassers zu combiniren.

Unter diesem Gesichtspunkte hat es Interesse auf meine Bestimmung der Oberflächenspannung des Wassers aus dem Jahre 1882 [1]) zurückzukommen. Den damals an drei Röhren mit den gefundenen Radien

$$r = 1{,}103 \text{ mm} \qquad 0{,}708_5 \text{ mm} \qquad 0{,}509_2 \text{ mm}$$

berechneten Werthen der Capillaritätsconstante bei 20° C.

$$a^2 = 14{,}93 \qquad 15{,}01 \qquad 15{,}00$$

steht heute der Werth

$$a^2 = 14{,}79.$$

gegenüber. Das schien mir eine zu grosse Differenz, um nicht schon heute ihrem Grunde nachzuspüren.

Die Röhrenquerschnitte wurden mit Hülfe des Objectschraubenmikrometers von neuem ausgemessen. Es fanden sich als mittlere Radien r, Unterschiede der grössten und kleinsten Radien δ, und als Excentricität $e = (\delta/r)$

$r = 1{,}0942$ mm	$\delta = 0{,}0177$ mm	$e = 0{,}0163$
0,7000	0,0319	0,0456
0,5044	0,0172	0,0342

Diese Werthe rechtfertigen nachträglich vollkommen die Art, in der damals die Capillaritätsconstanten unter Zugrundelegung einer hypothetischen Wandschicht reducirt wurden sie zeigen, dass es der Wahrheit näher lag bei den Röhren mit einer hypothetischen Wandschicht von 0,007 mm, wie in der ersten Arbeit [1]), als mit einer solchen von 0,004 mm, wie in der zweiten Arbeit [2]) zu rechnen. Wenn ich heute durch das damals verwandte Mikroskop mit seinen starken unreinen Spinnfäden sehe, wo ich durch das zarte auf Glas gezogene Ocularkreuz eines vorzüglichen Mikroskopes von Zeiss verwöhnt bin, ist mir die grosse Differenz der damals und jetzt ausgemessenen Durchmesser nicht wunderbar.

---

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **17.** p. 362 f. 1882.
2) P. Volkmann, Wied. Ann. **11.** p. 198. 1880.

Digitized by Google

Ich habe auch die letzthin auf dem Aichamt festgestellten Correctionen der Höhenmikrometerschraube an die alten Steighöhen angebracht. Hat sich die allerdings stark benutzte Schraube nicht geändert, so hätten an Stelle der p. 362 für $t = 20^0$ gegebenen Werthe

$$h = 13{,}18 \text{ mm} \quad 20{,}94 \text{ mm} \quad 29{,}29 \text{ mm}$$

die Werthe zu treten

$$h = 13{,}22 \text{ mm} \quad 20{,}98 \text{ mm} \quad 29{,}34 \text{ mm}.$$

Eine Neuberechnung der Werth für die Capillaritätsconstante a^2 würde die Werthe liefern:

$$a^2 = 14{,}85 \quad 14{,}85 \quad 14{,}88$$

welche aber abgesehen von dem Bedenken, ob die angesetzte Vergrösserung der Werthe für die Steighöhen berechtigt ist, noch infolge der fehlerhaften Niveaueinstellung jedenfalls als zu gross zu bezeichnen wären. Noch wäre daran zu erinnern, dass die aufgeführten Steighöhen durch Mittelnahme nur zweier ziemlich ungleicher Werthe erhalten sind.

Unter diesen Umständen wird man sich damit zufrieden geben müssen, dass die neu berechneten Werthe a^2 dem jetzt von mir erhaltenen Werthe 14,79 erheblich näher gerückt sind.

Königsberg i. Pr., August 1894.

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **17.** p. 363. 1882.

Digitized by Google

4. *Das Zusammenfliessen zweier Flüssigkeitsmassen; von E. Kaiser.*

(Auszug des Hrn. Verf. aus seiner Inaugural-Dissertation, Bonn 1894.)

Die bekannten Versuche von Lord Rayleigh[1]) und Boys[2]) mit zwei gegeneinander treffenden Wasserstrahlen und zwei aneinander gelegten Seifenblasen haben uns gezeigt, welche eigenthümlichen Erscheinungen bei der Vereinigung der Seifenblasen und dem Zusammenfliessen der Wasserstrahlen eintreten. In vielen Fällen findet das Zusammenfliessen der Wasserstrahlen wie der Seifenblasen nicht statt. Dem Wasser beigemengte Verunreinigungen befördern eine Vereinigung der Strahlen. Wird durch Annäherung electrisirter Körper eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Wasserstrahlen oder Seifenblasen hervorgerufen, so findet unter der Einwirkung derselben ein Zusammenfliessen statt. Für diese Einwirkung einer electrischen Potentialdifferenz können uns zwei verschiedene Annahmen eine Erklärung bieten.

1. Es können zunächst die einander gegenüberliegenden Oberflächen, bei Wasserstrahlen wie bei Seifenblasen, deren Potentialdifferenz nicht Null ist, wie die Belegungen zweier Condensatorplatten wirken, und kann infolgedessen eine Anziehung dieser Flächen erfolgen. Infolge dieser Anziehung wird auf die zwischen beiden eingeschlossene Luft ein Druck ausgeübt, wodurch diese ebenso wie durch mechanische Drucke gezwungen wird, abzufliessen. Dadurch tritt eine Annäherung der Wasserstrahlen wie der Seifenblasen ein, bis in beiden Fällen der Abstand auf den Radius der Molecularwirkungssphäre gesunken ist, und ein Zusammenfliessen stattfindet.

2. Andererseits könnte aber die Vereinigung bei einem bestimmten Abstande auch nur durch eine bestimmte Potentialdifferenz herbeigeführt werden, indem der Contact durch

1) Proc. Roy. Soc. **28.** p. 406. 1879; **29.** p. 71. 1879; **34.** p. 130. 1882.

2) Phil. Mag. (5) **25.** p. 409. 1888; Boys, Soap-Bubbles, London 1890. Deutsch von Meyer, Leipzig 1893.

Digitized by Google

einen Funken bewirkt wird, der die Luft bez. Gashaut zwischen den Seifenblasen oder Wasserstrahlen durchbricht.[1])

Bei zwei Seifenblasen lässt sich die Erscheinung in ziemlich einfacher Weise verfolgen und dabei ein Entscheid zu Gunsten der einen von beiden Annahmen fällen, was im Folgenden dargelegt werden soll.

Benutzte Seifenlösung.

Es wurde zu den Versuchen eine Seifenlösung nach einem, dem Princip nach von Terquem[2]) angegebenen Recepte hergestellt. Seiner grossen Vorzüge wegen möge das Recept hier wiedergegeben werden. Es werden 20 g fein geschabter und vollkommen getrockneter Marseiller Seife in 1 l warmen Wasser gelöst. Diese Lösung lässt man 24 Stunden bei niedriger Temperatur (ca. 10°) stehen. Darauf filtrirt man dieselbe solange durch dasselbe Filter, bis sie vollkommen klar durchläuft. Zu je 100 g Seifenlösung werden 30 g Zucker hinzugefügt. Dabei ist es von grosser Wichtigkeit, dass einerseits als Lösungswasser kein Wasserleitungswasser, sondern nur destillirtes Wasser (speciell kein kalkhaltiges Wasser) benutzt wird, und andererseits die Aufbewahrungsflaschen und die als Behälter für die Gebrauchsflüssigkeit dienenden Gefässe vollständig trocken in Gebrauch genommen werden, da sonst eine Trübung der Flüssigkeit eintritt, die von grossem Nachtheile sein kann. Diese Seifenzuckerlösung verdient vor der von Plateau angegebenen Glycerinseifenlösung unbedingt den Vorzug, da sie sehr viel leichter herzustellen ist als letztere. Es ist diese Lösung ausserordentlich brauchbar zur Darstellung Plateau'scher Lamellensysteme, wie zur Demonstration Newton'scher Farben.

Vereinigung zweier Seifenblasen infolge mechanischer Drucke.

Die Annahme 2 wird schon durch die Beobachtung ziemlich hinfällig, dass man zwei Seifenblasen dadurch zur Vereinigung bringen kann, dass man auf die zwischen beiden eingeschlossene Luft einen Druck ausübt und sie so zwingt,

1) Aehnliche Erklärungen gibt Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 34. p. 145. 1882.

2) Journal de physique, 7. p. 340. 1878; Beibl. 3. p. 150. 1879.

Digitized by Google

abzufliessen. Legt man zwei Seifenblasen aneinander, so findet eine Vereinigung derselben in fast allen Fällen nach einiger Zeit statt. Diese Zeit wie der dabei ausgeübte Druck werden nach folgender Methode gemessen. An die Stelle zweier Seifenblasen treten eine Seifenblase und eine Seifenlamelle. Diese Lamelle wird an einem kreisförmigen Ringe *r r* (vgl. Fig. 1, welche unter anderem einen Durchschnitt durch einen Theil der Aufhängevorrichtung zeigt) aufgehängt. Dieser Ring wird an einen Bügel *r b b r* und dieser an das untere Ende einer sehr empfindlichen Federwaage angelöthet. Gegen diese Lamelle wird eine Blase angedrückt, welche an eine Metallöffnung von wechselndem Durchmesser angeblasen ist und sich an dem einen Arm eines Hebels befindet, dessen anderer Arm nach einer bestimmten Senkung durch eine Stütze an der Weiterbewegung verhindert wird. Durch das Andrücken der Blase an die Lamelle wird letztere um ein bestimmtes Stück gehoben und dadurch ein Druck auf die Luft zwischen Blase und Lamelle hervorgerufen. Der Druck entspricht genau der Verkürzung der Feder und kann durch dieselbe ermittelt, indem durch Auflegen von Gewichten auf den Ring *r r* auf empirischen Wege die bestimmten Gewichten entsprechenden Verkürzungen ermittelt werden. Zur Messung der Verkürzung ist hinter der Feder (vom Beobachter abgewandt) eine Scala und vor derselben, parallel zur Scala, eine Glasplatte angebracht, wodurch es ermöglicht ist, den an der Feder befindlichen Zeiger (*z* der Fig. 1) auf das Spiegelbild des Auges einzustellen, sodass die jedesmalige Ruhelage der Feder genau bestimmt werden kann. Die zwischen der ersten Berührung und dem Zusammenfliessen

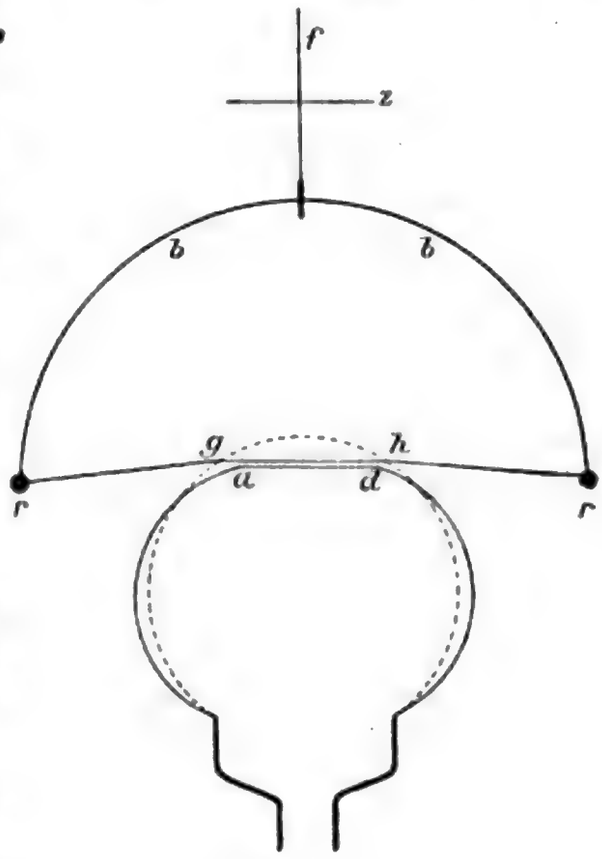


Fig. 1.

verstreichende Zeit wird mittels einer sogenannten Tertienuhr gemessen. Da, wie schon bemerkt, jede electrische Potentialdifferenz einen grossen Einfluss auf das Zusammenfliessen ausübt, so sind Blase und Lamelle mit einander in leitender Verbindung. Die Vereinigung von Blase und Lamelle kann auf verschiedene Weise stattfinden. Fig. 1 zeigt beide vor der Vereinigung. Die Berührungsfläche ist eben aufgefasst, welche Annäherung, wie sich später zeigen wird, vollständig gestattet ist. Die gestrichelte Linie deutet die Blase vor dem Andrücken, also vor der Deformation an. Fliessen Blase und Lamelle ruhig zusammen, so erhalten wir die Form Fig. 2, platzt eine von beiden beim Zusammenfliessen, so Fig. 3. Es kann nun auch ein Zerreissen von einer oder von beiden stattfinden, welche Beobachtungen nicht mit aufzunehmen sind.

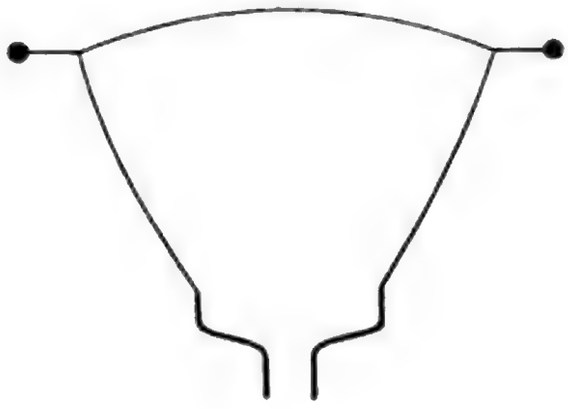


Fig. 2.

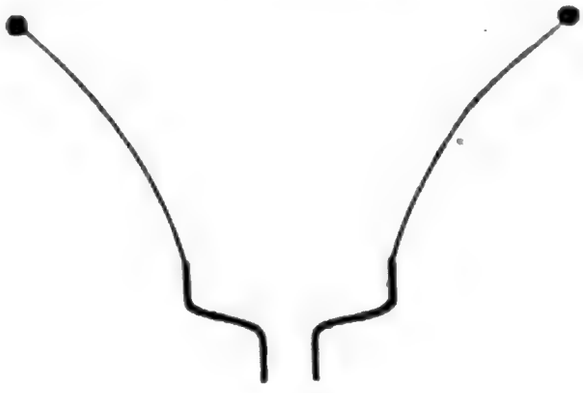


Fig. 3.

Auf diese Weise erhaltene Beobachtungsreihen zeigten, dass die bei verschieden starken Drucken erhaltenen Zeiten ungefähr die gleichen waren, trotzdem von einer genauen Constanz bei gleichem Drucke nicht die Rede war. Es war eine Divergenz bei verschiedenen Drucke kaum zu bemerken. Dies rührt nun vielleicht von der schon von Decharme [1]) beobachteten Thatsache her, dass die Lamellen dieser Seifenzuckerlösung immer eine Reihe von Knoten und Bläschen zeigen, sodass man keine reine und gleichmässige Flüssigkeitsoberfläche erhält. Wenngleich die von mir benutzte Lösung mit möglichster Sorgfalt hergestellt war, so konnten diese Bläschen doch mikroskopischer Natur sein und auf diese Weise Unregelmässigkeiten in der Erscheinung hervorrufen. Aus den

1) Decharme, Ann. de chim. et de phys. (5) **22.** p. 344. 1881.

Digitized by Google

Versuchen ergab sich aber auf jeden Fall, dass *eine Vereinigung durch rein mechanische Drucke auch hervorgerufen werden könne*, was im Gegensatz zu der Behauptung von Boys steht, dass eine Druckverstärkung zum Zwecke der Vereinigung von Blase und Lamelle nur ein Platzen derselben bewirke. [1])

Einwirkung electrischer Potentialdifferenzen bei zwei Seifenblasen.

Die weitere Beobachtung von Boys, dass bei Einwirkung einer solchen electrischen Potentialdifferenz eine augenblickliche Vereinigung stattfinde [2]), muss dahin modificirt werden, dass nicht schon die allergeringste Potentialdifferenz eine momentane Vereinigung herbeiführe. Es wird vielmehr die zur Vereinigung nöthige Zeit nur abgekürzt und zwar um so mehr, je grösser die Potentialdifferenz ist. Schon diejenige eines Daniellelements kürzt dieselbe merklich ab. Um diese Zeit zu bestimmen, wurde die vorhin angegebene Versuchsanordnung mit der Maassgabe benutzt, dass in den Blase und Lamelle verbindenden Draht 0, 1, 2, 3 Daniellelemente eingeschaltet wurden. Der Hebel wurde so bewegt, dass der von der Blase auf die Lamelle ausgeübte Druck im Mittel 0,016 g (entsprechend 2,5 mm Verkürzung) betrug. Auf diese Weise wurde Tabelle 1 erhalten.

Eine electrische Potentialdifferenz führt, wie sich aus der Tabelle ergiebt, wenigstens bei geringeren Drucken *keine momentane Vereinigung herbei.* Der Durchmesser der Fläche, mit der Blase und Lamelle an einander lagen, war jedesmal, da der Druck annähend derselbe blieb, ungefähr constant. Durch die Erregung electrischer Potentialdifferenzen wird ein stärkerer Druck auf die Luftschicht zwischen beiden ausgeübt, ohne dass die Berührungsfläche vergrössert wurde. Ist diese kleiner (bei kleineren Blasen), so ist die auszutreibende Luftmenge geringer, also auch die Zeit kürzer, wie Tabelle 1 zeigt.

---

1) Boys, Phil. Mag. (5) **25.** p. 410. 1888.
2) Boys, Phil. Mag. (5) **25.** p. 417. 1888.

Digitized by Google

Tabelle 1.

Durchmesser der Blase	3,5—4 cm				1,5—2 cm	
Durchmesser des Ringes *r r* (Fig. 1)	5,5 cm				4,5 cm	
Zahl der eingeschalteten Elemente	0	1	2	3	0	1
Zeit von der ersten Berührung bis zur Vereinigung in Secunden	4 $2^3/_5$ $2^4/_5$ 2 $1^2/_5$ $4^1/_5$ $3^2/_5$ $2^2/_5$ $4^3/_5$ $3^1/_5$ $3^2/_5$ $2^4/_5$	$1^2/_5$ $1^3/_5$ $2^4/_5$ $2^3/_5$ $1^3/_5$ $1^4/_5$ $2^3/_5$ $1^2/_5$ $^4/_5$ $1^1/_5$ $^3/_5$ 1 $1^1/_5$ $^3/_5$ 1 $1^3/_5$	$^4/_5$ $^3/_5$ $^2/_5$ $^2/_5$ Die Vereinigung findet fast sofort statt	Eine Messung ist nicht mehr möglich. Die Vereinigung findet sofort unter so starker Erschütterung statt, dass Blase und Lamelle zerplatzen.	$^3/_5$ $^4/_5$ 1 $1^2/_5$ $2^3/_5$ $^3/_5$ 1 $^3/_5$ $1^1/_5$ $^3/_5$ $^4/_5$	Es tritt eine sofortige Vereinigung ein.
Mittelwerth	$3^1/_5$	$1^2/_5$	$^2/_5$?	?	1	

Bemerkung: Die weiten Grenzen, innerhalb deren die Werthe schwanken, finden theilweise ihre Erklärung durch die Schwankungen der Lamelle, von denen diese fast nie ganz frei war.

Bestimmung der Grösse der Berührungsfläche.

In dem zwischen Blase und Lamelle (Versuchsanordnung: Lamelle an Feder, Blase von unten angedrückt) eingeschlossenen Luftraume kommt eine Interferenz des Lichtes zu stande, welche am besten bei Benutzung einfarbigen Lichtes sichtbar wird. Dass diese Interferenzfigur vollständig mit der Berührungsfläche übereinstimmt, ersieht man daraus, dass die Figur nach aussen hin scharf abgegrenzt ist. Es deutet diese scharfe Grenze auf einen plötzlichen Sprung in der Dicke der Luftschicht hin. Den Durchmesser der Interferenzfigur und damit der Berührungsfläche misst man mittelst einer an der Glasplatte befestigten Scala.

Theoretisch bestimmt sich der Durchmesser der Berührungsfläche folgendermassen: Blase und Lamelle erleiden bei dem Andrücken eine Deformation und können die der Be-

Digitized by Google

rührungsfläche angehörigen Theile beider annäherungsweise als einander parallel und eben angesehen werden.[1]) In jeder Seifenblase herrscht nun ein Ueberdruck über die äussere Atmosphäre von der Grösse[2])

$$P = 4\,\alpha\,\frac{1}{R},$$

wo α die zweite Capillaritätsconstante der Seifenlösung und R den Radius der Seifenblase (innerer und äusserer einander gleich) bezeichnet. Nach dem Andrücken der Seifenblase an die Lamelle wirkt dieser Druck auf den eben gedachten Theil der Blase, auf die Berührungsfläche vom Radius ϱ, welche demselben aber nicht das Gleichgewicht hält, sodass er sich durch die Luftschicht zwischen Blase und Lamelle fortpflanzt und ihm erst das Gleichgewicht gehalten wird durch das Gewicht w der um ein bestimmtes Stück zusammengedrückten Feder. Daraus ergiebt sich dann

$$\text{(I)} \qquad \varrho^2 = \frac{w\,R}{4\,\pi\,\alpha}.$$

Die Constante α wurde von mir nach der von Sondhauss[3]) angegebenen Methode zu $\alpha = 2{,}75$ mg pro mm bestimmt. In Tab. 2 sind die beobachteten ($2r$) und berechneten Werthe (2ϱ) des Durchmessers der Berührungsfläche zusammengestellt.

Es ergiebt sich hieraus, dass wenigstens bei den grösseren Blasen die Voraussetzung einer ebenen Berührungsfläche und damit einer gleichmässigen Druckvertheilung über dieselbe nicht sehr weit von der Wirklichkeit entfernt ist. Bei Blasen von kleinerem Durchmesser tritt diese Uebereinstimmung nicht so hervor, woraus man ersieht, dass dort die gemachten Vernachlässigungen von grösserem Einfluss sind. Die zwischen erster Berührung und Vereinigung verfliessende Zeit wurde zur Bestätigung für die p. 670 angegebenen Resultate mit angeführt, jedoch wurden auch eine Reihe von (mit ? versehenen) Beobachtungen mit in die Tabelle aufgenommen, bei denen eine Vereinigung gemäss Fig. 2 und 3 nicht statthatte, sondern Blase und Lamelle zerplatzten, ohne zusammenzufliessen.

1) Vgl. p. 670.

2) Kurz, Rep. d. Phys. **19.** p. 339. 1883, nebst den Berichtigungen von König, Verh. d. phys. Ges. Berlin Nr. 19. p. 52. 1883. Beides Wied. Beibl. **7.** p. 751. 1883.

3) Sondhauss, Pogg. Ann. Ergbd. **8.** p. 266. 1878.

Tabelle 2.

Durchmesser der Seifenblasen in mm $2R$	Verkürzung der Feder in mm	Druck in g w	Zeit in Secunden t	Durchmesser der Berührungsfläche in mm beobachtet $2r$	Durchmesser der Berührungsfläche in mm berechnet 2ϱ	Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung $2\varrho - 2r$
30	5	0,034	6	6,0	7,7	+ 1,7
33	6	0,041	11	7,0	8,8	+ 1,8
35	6	0,041	$16^3/_5$	7,0	9,1	+ 2,1
35	7	0,048	6	8,0	9,9	+ 1,9
35	7	0,048	15	8,5	9,9	+ 1,4
35	8	0,054	$5^3/_5$	9,3	10,5	+ 1,2
35	8	0,054	23	9,0	10,5	+ 1,5
35	9	0,061	25	9,5	11,1	+ 1,6
40	12	0,082	20	11,0	13,8	+ 2,8
50	3	0,020	7	8,0	7,6	− 0,4
50	4	0,027	$4^3/_5$	9,0	8,8	− 0,2
50	4	0,027	8 ?	10,0	8,8	− 1,2
50	5	0,034	7	9,0	9,9	+ 0,9
50	7	0,048	8 ?	11,0	11,8	+ 0,8
55	5,5	0,037	$10^4/_5$	11,5	10,9	− 0,6
55	6	0,041	4 ?	12,0	11,4	− 0,6
55	6	0,041	$5^3/_5$	10,0	11,4	+ 1,4
55	6	0,041	$5^4/_5$	10,0	11,4	+ 1,4
55	6	0,041	$8^3/_5$	11,5	11,4	− 0,1
55	6	0,041	$11^2/_5$	11,3	11,4	+ 0,1
55	7	0,048	10	12,0	12,4	+ 0,4
55	8	0,054	3	14,0	13,1	− 0,9
55	8	0,054	$14^3/_5$	13,0	13,1	+ 0,1
55	8	0,054	25	13,0	13,1	+ 0,1
60	4	0,027	$5^2/_5$	9,0	9,7	+ 0,7
60	4	0,027	$24^3/_5$	9,0	9,7	+ 0,7
60	5	0,034	6	10,0	10,9	+ 0,9
60	5	0,034	8 ?	11,0	10,9	− 0,1
60	5	0,034	$9^4/_5$	11,3	10,9	− 0,4
60	5	0,034	13	11,0	10,9	− 0,1
60	6	0,041	6 ?	12,5	11,9	− 0,6
60	6	0,041	$12^2/_5$	11,3	11,9	+ 0,6
60	6	0,041	$13^4/_5$	11,5	11,9	+ 0,4
60	7	0,048	$14^1/_5$	13,0	12,9	− 0,1
60	7	0,048	$17^1/_5$	12,3	12,9	+ 0,6
60	8	0,054	6	14,0	13,7	− 0,3
60	9	0,061	$5^2/_5$	15,0	14,6	− 0,4

Das Herausfliessen der Luft.

Dass ein Herausströmen der Luft aus dem Raume zwischen Blase und Lamelle stattfindet, zeigt sich an der fortwährenden Abnahme des Abstandes zwischen Blase und La-

Digitized by Google

melle, welche sich bemerkbar macht durch das Wandern der Newton'schen Ringe, die man bei Beleuchtung des Luftraumes zwischen Blase und Lamelle mit einfarbigem Lichte sieht. Die Durchmesser der einzelnen Ringe nehmen immer mehr zu, bis sie den Durchmesser der Berührungsfläche erreicht haben. Diese Bewegung wird rascher, wenn man zwischen Blase und Lamelle eine electrische Potentialdifferenz hervorruft. Es wird dadurch evident, dass die Luft aus dem Raume zwischen beiden herausgepresst wird und zwar unter dem Einfluss electrischer Potentialdifferenzen, also electrischer Kräfte stärker wie sonst.

Bei Beleuchtung mit weissem Lichte würde man gleichzeitig eine Bestimmung der Dicke der Luftschicht in bestimmten Momenten machen können. Eine Beobachtung auf diese Weise lässt sich aber bei der bis jetzt benuzten Seifenzuckerlösung nur sehr schwer durchführen. Wird nämlich die Blase angedrückt und mit weissem Lichte beleuchtet, so lagern sich drei verschiedene Interferenzfiguren übereinander, von denen die in der Luftschicht entstehende fast immer durch die der Lamelle verdeckt wird. Man muss deshalb zu einer Seifenlösung mit dickeren Lamellen greifen. Eine solche erhält man, wenn man ca. 50 ccm von der früher benutzten Seifenzuckerlösung mit dem Eiweiss eines frischen Hühnereies zu Schaum schlägt und mehrere Tage stehen lässt. Man erhält dann eine vollständig homogene Flüssigkeit, die bis zur vollkommenen Klarheit filtrirt werden muss. Besonders haltbar ist die Lösung nicht.[1]) Eine Lamelle von dieser Lösung wird in einem Metallringe in verticaler Lage mittels zweier äusserst feiner Neusilberdrähte bifilar an einem Stative aufgehängt. An der unteren Seite des Ringes ist ein Draht angelöthet, der mit einem als Dämpfung dienenden Glimmerplättchen versehen ist, welches in ein Gefäss mit Wasser taucht. Die Ebene des Plättchens fällt mit der Ebene des Ringes und der der Aufhängefäden zusammen. Die Neusilberdrähte sind durch einen Metalldraht mit der Oeffnung, an der die Seifenblasen

1) Es leidet diese Lösung ebenso wie die Seifenzuckerlösung sehr durch das Stehen an der Luft. Die letztere muss man in gut schliessenden Glasgefässen, in denen sie kochend verschlossen wird, aufbewahren.

erzeugt werden, verbunden. Wird an die Lamelle eine Seifenblase angedrückt, so werden sofort nach der Annäherung die der Luftschicht ihre Entstehung verdankenden Newton'schen Ringe sichtbar. Die dünnste Stelle der Luftschicht gibt die Farbe niedrigster Ordnung. Zu Beginn der Beobachtung ist das eine Farbe vierter Ordnung. Als angenäherten Werth für die Dicke kann man bei Beginn der Beobachtung 950.10^{-6} mm [1]) annehmen. Von diesen Farben vierter Ordnung wechseln die Farben, wenn kein Daniellelement eingeschaltet ist, rasch bis ungefähr zu dem Strohgelb der ersten Ordnung (Dicke der Luftschicht [1]) 140.10^{-6} mm). Von da ab ist der Wechsel durch die weissen und grauen Farben der ersten Ordnung sehr viel langsamer und endigt meist beim Auftreten des Graublau (79.10^{-6} mm). Kurz nach dem Sichtbarwerden dieser Farbe vereinigen sich Blase und Lamelle. Die Beobachtung eines schwarzen Fleckes fand nicht statt und ist ja auch ausgeschlossen, da Blase und Lamelle sich vereinigen müssen, sobald der Abstand dem Radius der Molecularwirkungssphäre gleich geworden ist.

Schaltet man nun zwischen Blase und Lamelle ein Daniellelement ein, so wird unter dem Einfluss der electrischen Potentialdifferenz die Luft rascher herausgetrieben, was man daran erkennt, dass die Farben rascher wechseln. Man sieht die Farben bis zu dem Grün zweiter Ordnung ($400—300.10^{-6}$ mm) abnehmen.

Kann ein Funken noch nach einer bestimmten Dickenabnahme überspringen?

Es zeigte sich, dass die angewandten mechanischen Kräfte ebenso wie die auf electrischem Wege hervorgerufenen eine Vereinigung herbeiführen konnten; beide sind nun auch von derselben Grössenordnung.

Die Kraft, mit der sich Blase und Lamelle anziehen, reducirte sich auf die zwischen den Theilen $a\,d$ und $g\,h$ (Fig. 1 wirksamen Kräfte. Diese beiden kreisförmigen Platten vom Radius ϱ befinden sich im Abstande a von einander und sind

1) Quincke, Pogg. Ann. **129.** p. 180. 1866.

Digitized by Google

mit Electricitätsquellen vom Potentiale V_1 und V_2 in Verbindung. Auf beiden befindet sich dann die Electricitätsmenge

$$e = \pm \frac{(V_1 - V_2)\varrho^2}{4a}$$

Die mechanische Kraft, die von der einen, beweglich gedachten Platte des Systems ausgeübt wird, ist

(II) $$X = \frac{1}{2}\left(\frac{(V_1 - V_2)\varrho}{2a}\right)^2.$$

Hierin sind die Zahlenwerthe der Tab. 1 einzusetzen. Die in Gleichung (II) einzusetzenden Werthe müssen in electrostatischen Einheiten ausgedrückt sein, sodass an Stelle von Z Daniell der Werth $^{11}/_{30} \cdot 10^{-2} Z$ zu setzen ist. Unter Benutzung von Gleichung (I) ergeben sich zunächst die Durchschnittswerthe für die Durchmesser der Berührungsfläche in Tab. 1 und dann mit Hülfe von Gleichung (II) diejenigen für die zwischen Blase und Lamelle infolge des Einschaltens von 0, 1, 2, 3 Daniell hervorgerufenen mechanischen Kräfte, welche in Tab. 3 wiedergegeben sind

Tabelle 3.

(I) $\varrho^2 = \frac{w R}{4 \pi a}$; (II) $X = \frac{1}{2}\left(\frac{(V_1 - V_2)\varrho}{2a}\right)^2$

$w = 0{,}016$ g; $\alpha = 0{,}0275 \frac{\text{g}}{\text{cm}}$; $a = 95 \cdot 10^{-6}$ cm.

$2R$ in cm	2ϱ in cm	$X_{1\text{ Daniell}}$ in g	$X_{2\text{ Daniell}}$ in g	$X_{3\text{ Daniell}}$ in g
3,75	0,59	0,0165	0,0660	0,1485
1,75	0,40	0,0076	0,0304	0,0684

Die so für 1, 2, 3 Daniell erhaltenen Werthe geben eine Zunahme des Druckes an. Im Ganzen ist also der im Augenblicke eines Abstandes von $95 \cdot 10^{-6}$ cm ausgeübte Druck (mechanischer Druck vermehrt um den auf electrischem Wege hervorgerufenen)

Bei der Blase von — cm Durchmesser	Nach Einschalten von			
	0	1	2	3 Daniell
3,75	0,016 g	0,033 g	0,082 g	0,165 g
1,75	0,016 „	0,024 „	0,046 „	0,084 „

Wir sehen, wie sehr erheblich sich die Drucke infolge des Einschaltens der Elemente vermehren, ohne dass sich der Durchmesser der Berührungsfläche verändert. Es muss also nach Einschalten der Elemente ein sehr viel rascheres Heraustreiben der Luft stattfinden.

Nach Einschalten eines Daniellelementes haben wir die Annäherung von Blase und Lamelle bis zu dem Grau und Blau zweiter Ordnung verfolgen können. Unter Benutzung von (II) und der dort gemachten Vernachlässigungen finden wir, dass bei der Dicke der Luftschicht von $35 \cdot 10^{-6}$ cm der infolge Einschaltens von 1 Daniell hervorgerufene Druck 0,134 g, der Gesammtdruck also 0,150 g beträgt. Dieser ist nun aber von derselben Grössenordnung, wie der durch 3 Daniell bei dem ursprünglichen Abstande hervorgerufene Druck. Nun wissen wir, dass bei dem ursprünglichen Abstande bei Einschalten von 3 Daniell eine momentane Vereinigung erfolgte. Es wird dann also bei Einschalten von 1 Daniell nach einer gewissen Dickenabnahme eine momentane Vereinigung stattfinden müssen. Daraus erklärt sich, weshalb wir die Farben nach Einschalten von 1 Dan. nicht über die der zweiten Ordnung hinaus beobachten konnten. Diese Betrachtung ist nur angenäherter Natur, indem bei Einschalten der Daniellelemente die gemachte Vernachlässigung einer gekrümmten Berührungsfläche von grösserem Einflusse ist.

Weiter ist von Schuster[1]) an der Hand der Beobachtungen von Gaugain, Baille und Paschen über das Minimum der Potentialdifferenz, das bei einer gegebenen Entfernung noch einen Funken zwischen zwei Condensatorkugeln überspringen lässt, nachgewiesen worden, dass dieses Minimum sich ändert beim Verschieben der Kugeln, und zwar in der Weise, dass das Minimum dieser geringsten Potentialdifferenz noch bei einer gut messbaren Grösse des Abstandes beider Kugeln eintritt. Es beträgt diese Entfernung ca. 0,4 cm.[2]) Eine grössere Annäherung beider Kugeln erfordert immer grössere Potentialdifferenzen zum Ueberspringen eines Funkens. Baille fand, dass die eine Funkenentladung herbeiführende electromotorische Kraft bei einer Dicke der Luftschicht von 0,0015 cm neunmal

1) Schuster, Phil. Mag. (5) **29.** p. 182. 1890; Beibl. **14.** p. 410.
2) l. c. p. 190.

Digitized by Google

so gross ist wie bei einer Dicke von 1 cm. Von Lord Kelvin[1]) ist dasselbe nachgewiesen worden.

Diese Beobachtungen lassen sich nun ohne weiteres auch auf Seifenblase und Lamelle anwenden, denn es liegt kein Grund vor, eine an der Oberfläche verdichtete Luftschicht, wie sie Schuster als Erklärung für die Erscheinung bei den Condensatorentladungen annimmt, auch für die Seifenblasen anzunehmen. Wollte man dann noch behaupten, das Ueberspringen eines Funkens führe die vollständige Vereinigung herbei, so wäre es nicht erklärlich, weshalb diese erst bei so ausserordentlich geringer Dicke der Luftschicht stattfinden soll. Durch die von W. Thomson[2]) angeführten Beobachtungen von Smith und Ferguson sind für einen Abstand der Condensatorkugeln von 0,00254 cm 527,7 absolute Einheiten der electrostatischen Kräfte nöthig, um eine Funkenentladung hervorzurufen, während für grössere Abstände eine geringere Kraft genügen würde. Die für die angegebene Funkenlänge erforderliche Kraft entspricht ungefähr 160 000 Volt pro Centimeter. In meinem Falle war nur die electrostatische Kraft eines Daniells bei einem Abstande der Platten von $95 . 10^{-6}$ cm oder von 11 600 Volt pro Centimeter angewandt worden. Der Abstand in letzterem Falle war 26mal kleiner als der in ersterem. An das Ueberspringen eines Funkens ist also in meinem Falle nicht zu denken; selbst, wenn wir bis zu 3 Daniell übergehen, kann von einer Funkenentladung nicht die Rede sein.

Auch eine Beobachtung von Joly[3]) stände der Annahme einer Funkenentladung im Wege. Derselbe liess zwischen zwei mit Platinblech belegten, wenig gewölbten Glasplatten, die sehr nahe aneinander gebracht waren, die Funken eines Ruhmkorff überspringen. Die Funken sprangen dann nicht an der engsten Stelle über, sondern an Stellen grösseren Abstandes, welcher immer Farben vierter und höherer Ordnung entsprach, an welchen Stellen sie immer infolge mechanischer Effecte Spuren

1) Lord Kelvin, Ges. Abh. zur Lehre von der Electr. und des Magn. Deutsch von Levy und Weinstein. Berlin 1890. p. 244.

2) W. Thomson, Ges. Abh. (vgl. Anm. 1) p. 248.

3) Joly, Proc. Roy. Soc. **47**. p. 78. 1890; J. J. Thomson, Recent Researches on Electr. and Magnetism. Oxford 1893. p. 176.

Digitized by Google

des Ueberspringens hinterliessen. Nach diesen Beobachtungen musste, wenn die angewandte electromotorische Kraft hinreichend gewesen wäre, der Funke schon bei grösserem Abstande übergesprungen sein.

Es ergiebt sich aus diesen Betrachtungen, dass die Vereinigung infolge electrostatischer Potentialdifferenzen von der Anziehung der beiden Platten herrührt, dass also die Luft, welche die Vereinigung verhindert, aus dem Raume herausgepresst wird, ehe eine Vereinigung stattfindet. Dadurch wäre aber in Bezug auf die beiden p. 667 gemachten Annahmen der Entscheid zu Gunsten der ersteren gefällt worden.

Die von Lord Rayleigh ausgesprochene Vermuthung, dass das Ueberspringen eines Funkens die Vereinigung zweier Wasserstrahlen herbeiführe[1]), sucht Newall[2]) durch die Rechnung zu beweisen. Dabei kommt er auch zu dem Schlusse, dass ein Funken unter normalen Umständen nicht überspringen könne. Um aber bei der gemachten Annahme, die Vereinigung werde durch einen Funken hervorgerufen, bleiben zu können, sagt er, es sei denkbar, dass in der Luft zwischen beiden ein verminderter Druck herrsche. Daraus solle sich dann das Ueberspringen der Funken erklären. Es konnten ihm nun bei dieser Annahme nicht die Versuche von Peace[3]) bekannt sein, denn diese stehen mit der Annahme in vollem Widerspruche. Es hat dieser nämlich bewiesen, dass bei Verminderung des Luftdruckes zwischen zwei Condensatorkugeln, bei so ausserordentlich kleinen Abständen, wie sie hier in Betracht kommen, immer grössere Werthe für das Minimum der Potentialdifferenz erforderlich sind, das noch einen Funken überspringen lässt. Die von Newall gemachten Annahmen sind also nicht mehr zu Gunsten des überspringenden Funkens stichhaltig. Nun ist aber, wie sich aus dem Ausströmen der Luft zwischen Seifenblase und Lamelle ergiebt, zwischen beiden kein verminderter Druck, sondern ein gegenüber der äusseren Atmosphäre um sehr wenig erhöhter Druck. Für zwei Wasserstrahlen kann man nun auch auf keinen Fall die Annahme machen.

---

1) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **34.** p. 145. 1882.
2) Newall, Phil. Mag. (5) **20.** p. 35. 1885.
3) J. J. Thomson, Recent Researches etc. p. 89.

dass die Luft zwischen ihnen unter niedrigerem Drucke stehe. Es muss von den Wasserstrahlen immer soviel Luft mitgeführt werden, wie durch den Druck aus dem Raume zwischen beiden herausgetrieben wird. Denn sonst liesse sich nicht erklären, weshalb bei Newall die Farben immer an einer ganz bestimmten Stelle blieben.[1])

Schwimmende Tropfen.

Eine Anwendung finden die hier erhaltenen Resultate auf eine bis jetzt nur wenig bekannte und beobachtete Erscheinung. Es ist nämlich jede Flüssigkeit im Stande, auf der Oberfläche derselben Flüssigkeit in Tropfenform umherzurollen. Diese Erscheinung, die sich bei *allen* Flüssigkeiten beobachten lässt, zeigt sich auch sehr oft im Freien. Man sieht diese Tropfen, die wir kurz als „*schwimmende Tropfen*" bezeichnen wollen, auf dem Wasser zu den Seiten eines in der Bewegung befindlichen Nachens dort, wo das Ruder aus dem Wasser gehoben wurde, und an den Stellen, über die es sich beim Rückwärtsführen hinwegbewegte. Ebenso sieht man sie beim Aufschlagen mit einem Stocke oder Zweige auf eine Wasseroberfläche auf derselben umherlaufen. An jedem Springbrunnen spritzen infolge des Aufschlagens der Wassermassen Tropfen in die Höhe, welche, wenn die Flüssigkeit nicht zu sehr bewegt ist, längere Zeit auf derselben ruhen. Beim Filtriren von Flüssigkeiten ist ebendasselbe bemerkbar, wenn die Tropfen aus nicht zu grosser Höhe auf die untere Flüssigkeit fallen. Auch eine von Wüllner[2]) erwähnte Erscheinung gehört hierher. Streicht man eine bis zu ihrer halben Höhe mit Wasser gefüllte Glocke mit einem Violinbogen an, so wird dieselbe in Schwingungen versetzt, die sich durch die Bewegungen des Wassers kund thun. Häufig werden dabei „Tröpfchen von der Stelle der stärksten Schwingung auf die Oberfläche der Flüssigkeit geworfen, welche sich eine Zeit lang halten und in regelmässigen Figuren angesammelt werden können".

Das Rollen dieser Tropfen auf *gekrümmten* Flüssigkeitsoberflächen ist schon von Gossart[2]) beobachtet worden, jedoch

1) Newall, l. c. p. 32.
2) Wüllner, Lehrb. der Experimentalphysik. IV. Aufl. **1.** p. 652.
2) Gossart, Compt. rend. **113.** p. 537. 1891; Beibl. **16.** p. 181. 1892.

Digitized by Google

kann man dieselben auch auf jeder *ebenen* Oberfläche bemerken, wenn man aus einer ausgezogenen Glasröhre einen Flüssigkeitsstrahl gegen eine Oberfläche der Flüssigkeit des Strahles austreten lässt und den Zufluss so regelt, dass sich der Strahl 5—10 mm oberhalb der Oberfläche in einzelne Tropfen auflöst. Die einzelnen Tropfen rollen dann in lebhafter Bewegung auf der Oberfläche umher. Lässt man einen einzelnen Tropfen aus wenigen Millimetern Höhe auf die Oberfläche fallen, so ruht derselbe längere Zeit auf derselben, ohne sich mit ihr zu vereinigen.

Eine grosse Aehnlichkeit mit diesen schwimmenden Tropfen besitzt das sogenannte Leidenfrost'sche Phänomen. Beide Erscheinungen verdanken *verschiedenen* Gründen ihre Entstehung, jedoch sehen wir in der Natur immer nur Complicationen beider auftreten. So kann man zunächst die schwimmenden Tropfen unter der Luftpumpe beobachten, wenn sich die Luft unter dem Recipienten vollständig mit dem Dampfe der betreffenden Flüssigkeit gesättigt hat (Verdampfung, also auch Leidenforst'sches Phänomen, ausgeschlossen). Von dieser Erscheinung ab kann man sie um so besser beobachten, je stärker die Verdunstung der Unterlage und des Tropfens selbst ist. Während des Auspumpens des Recipienten bleiben die Tropfen besonders lange liegen und erreichen durch das Zusammenfliessen mehrerer kleineren eine ziemliche Grösse. Ebenso sieht man an der freien Luft die Tropfen grösser werden und länger liegen bleiben, zu je höheren Temperaturen man übergeht (Leidenfrost'sches Phänomen plus schwimmende Tropfen).

Dass diese Tropfen ebenfalls durch eine Luftschicht von der Unterlage getrennt sind, ergiebt sich daraus, dass eine Totalreflexion des Lichtes an allen Punkten stattfindet, in denen die Tropfen auf der Unterlage aufzuliegen scheinen. *Es wird also auch hier eine Vereinigung des Tropfens mit der Unterlage erst dann eintreten können, wenn die zwischen beiden eingeschlossene Luft durch den Druck des auf ihr lastenden Tropfens herausgepresst ist.*

Auch die schwimmenden Tropfen sind gegen die Annäherung electrisirter Körper ebenso empfindlich, wie zwei Wasserstrahlen oder Seifenblasen. Nur ist hier der Unter-

schïed, dass sich der Tropfen mit der Unterlage nur dann vereinigt, wenn die angewandte Flüssigkeit ein Leiter oder guter Halbleiter der Electricität ist, welche Erscheinung sich wohl auch bei den Strahlen zeigen würde, wenn man verschiedene Flüssigkeiten untersuchte. Bei der Annäherung eines electrisirten Körpers an den Strahl darf die Entfernung beider nur wenige Centimeter betragen, damit eine Einwirkung auf den Strahl vermieden wird.[1])

Eine Erscheinung ähnlicher Art ist von Elster und Geitel[2]) erwähnt. Dieselben liessen auf eine leitende Wasseroberfläche die Tropfen eines Zerstäubers auffallen, welche von derselben reflectirt wurden, ohne dass eine Vereinigung stattfand, trotzdem die Tropfen mit der Oberfläche in electrisch leitende Verbindung traten.

Eine vollständige Anwendung des bei zwei Seifenblasen gesagten auf die schwimmenden Tropfen ergiebt sich ohne weitere Erläuterung.

Bonn, im August 1894.

---

1) G. Wiedemann, Electricität (Braunschweig 1887) **1.** p. 27; Beetz, Pogg. Ann. **144.** p. 443. 1891.

2) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **25.** p. 129. 1885.

Digitized by Google

5. *Das Gibbs'sche Paradoxon;* *von O. Wiedeburg.*

Bei der thermodynamischen Behandlung von Gasgemengen erlangt man bekanntlich Formeln, die sich an der Erfahrung *auch in quantitativer Beziehung* prüfen lassen, erst dadurch, dass man in die von den beiden Hauptsätzen gelieferten Gleichungen neue Hypothesen zur näheren Berechnung der vorkommenden allgemeinen Grössen einführt.

Zunächst pflegt vorausgesetzt zu werden, dass von den einzelnen im Gemenge vorhandenen Gasarten jede für sich, im ungemischten Zustande, als „vollkommnes, ideales" Gas anzusehen sei (Annahme A), und weiter wird allgemein angenommen, dass die dem Gemenge zugehörigen Werthe von Druck, Entropie und Energie sich rein additiv berechnen als Summen derjenigen Werthe, die diesen Grössen für jedes einzelne Gas zukommen würden, wenn es *allein* bei derselben Temperatur das ganze Volumen des Gemenges erfüllte (Annahme B).

Die Einführung dieser Annahmen in die thermodynamische Grundgleichung liefert nun einerseits z. B. für das Dissociationsgleichgewicht eines zersetzbaren Gases Formeln, die bisher bei der Prüfung an den vorliegenden Erfahrungsthatsachen sich durchaus genügend bestätigt gefunden haben, andererseits aber ergiebt sich eine Folgerung, die angesichts unserer alltäglichen Erfahrung geradezu als Paradoxon zu bezeichnen ist.

Wenn man nämlich auf Grund obiger Annahmen für den Fall, dass mehrere Gase, die zunächst bei gleicher Temperatur unter gleichem Druck sich ungemischt nebeneinander befinden, nun (ohne Aenderung des Gesammtvolumens) durch Diffusion sich mischen, die Aenderung der Gesammtentropie berechnet, so ergiebt sich diese von Null verschieden und *unabhängig von der Natur der Gase.* Sie müsste denselben Werth also auch haben, wenn lauter Gasmassen *gleicher* chemischer Natur in der beschriebenen Weise ineinander diffundirten: man erwartet

Digitized by Google

aber hier doch unzweifelhaft den Werth Null für solche Entropieänderung, da keinerlei Aenderung dessen zu erkennen ist, was man in thermodynamischer Beziehung als den „Zustand des Systems" bezeichnet, und da ja nur von diesem die Entropie abhängig ist.

Schon J. W. Gibbs [1]), dem wir ja nach Horstmann die erste Anwendung der Thermodynamik auf diese mehr chemischen Fragen verdanken, hat auf diese Folgerung hingewiesen; er sucht das Paradoxon dadurch zu beseitigen, dass er den Fall der Vermischung von Gasmassen *gleicher* Natur als grundverschieden von dem allgemeinen Falle verschiedenartiger Gase hinstellt, weil es bei ihm überhaupt *unmöglich* sei, die ineinander diffundirten Massen je wieder zu trennen; da nun die Aenderung der Entropie nur bei Umkehrung des betreffenden Vorganges zu messen, so sei in jenem Grenzfalle die Frage nach der Grösse dieser Aenderung überhaupt müssig.

C. Neumann [2]) hat darauf hingewiesen, dass dergleichen Betrachtungen zur Aufklärung des sonderbaren Widerspruches durchaus nicht genügen.

In ähnlicher Weise wie Gibbs versucht Duhem [3]) den Nachweis, dass der besondere Fall der Mischung gleichartiger Gasmassen nicht in dem allgemeinen mit inbegriffen sei. Wenn verschiedene Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur miteinander in Berührung gebracht würden, so sei vollkommene Mischung der Gleichgewichtszustand, dem sie nothwendig zustrebten, gleichartige Massen seien auch ohne das im Gleichgewicht. Man darf dem wohl entgegenhalten, dass nach der *kinetischen* Anschauung jedenfalls die *Veranlassung* zur Mischung durch die beständige, wenn auch langsame Ortsveränderung der kleinsten Theilchen in beiden Fällen gleichmässig gegeben ist.

Kann man nun jenes Paradoxon durch derartige Deutungen wie die erwähnten nicht aus der Welt schaffen, so drängt sich die Frage auf, an welchem Punkte denn sonst in

1) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien. Deutsch v. Ostwald. Leipzig 1892. Vgl. p. 196.

2) C. Neumann, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Math. Phys. Kl. **43.** p. 75. 1891.

3) P. Duhem, Trav. et Mém. des Facult. de Lille **2.** No. 8. 1892.

Digitized by Google

den logischen Entwickelungen die bessernde Hand anzulegen sei.

Es ist klar, dass man, wenn irgend eine Folgerung der in Frage stehenden thermodynamischen Herleitungen mit der Erfahrung in Widerspruch tritt, darum noch lange nicht an der Gültigkeit der beiden Hauptsätze zu zweifeln braucht. Es gehören eben zum eigentlichen Ausbau der Theorie noch soviel besondere Annahmen, dass man getrost zunächst diese für etwaige Fehlschläge verantwortlich machen kann.

Von den beiden Gruppen, in die, wie oben erwähnt, diese Annahmen sich zusammenfassen lassen, kommt hier jedenfalls wesentlich Gruppe *B* in Betracht, die die Eigenschaften des Gemenges aus denen der Bestandtheile zu berechnen lehrt. Dass insbesondere die Zusammensetzung der *Entropie* aus den Theilentropien in der angegebenen Weise eine keineswegs selbstverständliche Annahme bilde, darauf hat noch kürzlich Nernst[1]) in einer Besprechung der Gibbs'schen Arbeiten hingewiesen. Gibbs selbst und nach seinem Vorbild Duhem[2]) und Poincarré[3]) haben sich bemüht, den Satz zu stützen durch Anwendung auf den experimentell studirten Fall, wo der Dampf eines festen Körpers den einen Bestandtheil des gasförmigen Gemenges bildet, C. Neumann[4]) sucht in seiner Kritik der bisherigen Behandlung des Gegenstandes den Satz auf andere, directer zu prüfende, Annahmen zurückzuführen und benutzt ausserdem als selbstverständlich richtig einen Satz, auf den später noch zurückzukommen sein wird. Da nach alledem die Sachlage noch keineswegs genügend klar erscheint, so möchte ich im Folgenden eine neue Behandlung der Frage geben und mich dabei leiten lassen von dem Bestreben, von Haus aus möglichst wenig Hypothesen aufzustellen, die Rechnung möglichst allgemein zu führen. Im Grunde genommen ist man ja erst dann, wenn es sich um die unmittelbare Prüfung einer bestimmten Formel an der Erfahrung handelt, gezwungen, über die Bedeutung, die man gewissen allgemeinen Symbolen zuschreibt, sich zu äussern. Legt man *von vornherein* diese

1) W. Nernst, Naturw. Rundsch. **9.** p. 93. 1894.
2) l. c.
3) H. Poincarré, Thermodynamique, Paris 1892, vgl. p. 325.
4) l. c.

Digitized by Google

Bedeutung durch gewisse Annahmen fest, so setzt man sich, meine ich, leicht der Gefahr aus, dass letztere nachträglich sich als unnöthig specialisirt und beschränkt, oder wohl gar als innerlich widerspruchsvoll ergeben.

In meinen folgenden Entwickelungen nehme ich deshalb zunächst nur an:

A) dasselbe, was die obige Gruppe *A* der üblichen Annahmen besagt, dass nämlich jeder Bestandtheil des Gemenges für sich betrachtet die definirenden Eigenschaften eines „vollkommenen" Gases besitzt, und

B) dass auch ein Gemenge vollkommener Gase im selben, mathematisch formulirten Sinne wie seine Bestandtheile als vollkommenes Gas zu gelten hat.

Bezeichnet also T die Temperatur, V_i das Volumen eines einzelnen Gases, in dem sich z_i g-Molecüle desselben unter dem Druck p_i befinden, so gilt

$$p_i V_i = z_i R T, \tag{1}$$

wo R die allgemeine Gasconstante.

Die weiteren Stücke der Definition eines vollkommenen Gases — dass seine Energie unabhängig vom Volumen, und seine specifische Wärme unabhängig von der Temperatur sei — führen bekanntlich unmittelbar dazu, die Energie darzustellen in der Form

$$E_i = z_i (c_i T + h_i), \tag{2}$$

wo c_i die specifische Wärme bei constantem Volumen, berechnet für ein g-Molecül, und h_i eine Constante, und die Entropie ferner in der Form:

$$\left\{ \begin{aligned} S_i &= z_i \left(c_i \log T + R \log \frac{V_i}{z_i} + k_i \right) \\ &= z_i \left(c_i \log T + R \log \frac{T}{p_i} + k_i' \right), \end{aligned} \right. \tag{3}$$

wo die k weitere unbestimmte Integrationsconstanten.

Für ein Gemenge, das etwa von drei verschiedenen Gasen z_1, bez. z_2 und z_3 Molecüle bei der Temperatur T und dem Drucke p im Volumen V aufweist, gilt nach B) entsprechend, zunächst was die Zustandsgleichung anlangt:

$$p V = (z_1 + z_2 + z_3) R T, \tag{4}$$

Digitized by Google

und weiter wird auch dessen Energie unabhängig vom Volumen, und von der Temperatur nur in der Form einer linearen Function abhängig sein, wovon wir aber im Folgenden nicht einmal Gebrauch machen.

Sehen wir nun zu, wie weit wir mit diesen Annahmen allein bei der Behandlung der Dissociationserscheinungen in Gasen kommen.

Sind insgesammt z_0 Molecüle des zersetzbaren Gases gegeben, und erfolgt die Zersetzung derart, dass α_1 Molecüle von jenem α_2 des einen und α_3 des anderen gasförmigen Zersetzungsproductes liefern, so sind nach m maliger Zersetzung von den ursprünglichen z_0 Molecülen noch $z_1 = z_0 - \alpha_1 m$ unzersetzt vorhanden, dagegen $z_2 = \alpha_2 m$ bez. $z_3 = \alpha_3 m$ Molecüle der beiden Bestandteile neu gebildet. Soll nun dieser Zustand ein Gleichgewichtszustand sein, so muss es möglich sein, eine unendlich kleine Aenderung desselben — durch das Differential dm gekennzeichnet — nach Belieben in dem einen oder anderen Sinne hervorzurufen, wobei der Körper Wärme- und Arbeitsmengen gleicher absoluter Grösse, aber wechselnden Vorzeichens mit der Umgebung austauscht; mit anderen Worten: die denkbare Zustandsänderung dm muss eine umkehrbare sein, den Gesetzen der umkehrbaren Aenderungen gehorchen.

Bezeichnet E, S, V Energie, Entropie und Volumen des homogenen Gemenges bei der Temperatur T, dem Drucke p und dem Zersetzungsgrade m, so muss die Gleichung

$$\frac{\partial E}{\partial m} = T\frac{\partial S}{\partial m} - p\frac{\partial V}{\partial m} \tag{5}$$

bestehen, die also die zum Gleichgewicht nothwendige Beziehung zwischen m, T und p darstellt. Zur Ausnutzung dieser Gleichung wäre es erforderlich, E, S und V als Functionen von m, T und p wirklich auszudrücken.

Was zunächst V anlangt, so ist diese Aufgabe durch Gleichung (4) gelöst. Man kann diese derart auch deuten, dass das Volumen eines Gemenges bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur sich berechnet als Summe derjenigen Volumina, die die einzelnen Bestandtheile jeder für sich bei gleichem Werth von Druck und Temperatur einnehmen würden.

Digitized by Google

Es erscheint mir angemessener, das Dalton'sche Gesetz hier in dieser Form

$$V = \sum_1^3 z_i \frac{R\,T}{p} \tag{4a}$$

auszusprechen, wenn auch die andere Form — als Summationsgesetz der Partialdrucke

$$p = \sum_1^3 z_i \frac{R\,T}{V} \tag{4b}$$

— mehr praktische Bedeutung hat. Es treten dann p und T (die „Intensitätsfactoren" der beiden Energieformen) als unabhängige Variable auf, und neben das Summationsgesetz des Volumens würde nun weiter ein eben solches für die Entropie zu setzen sein (beides „Quantitätsfactoren" nach Helm, „Capacitätsfactoren" nach Ostwald). Man könnte also geneigt sein, die Entropie eines Gemenges einzusetzen als Summe derjenigen Entropiewerthe, die jedem einzelnen Gase bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur zukommen würden, also nach Anleitung von Gleichung (3) zu schreiben:

$$S = \sum_1^3 z_i \left(c_i \log T + R \log \frac{T}{p} + k_i' \right). \tag{6}$$

Ich ziehe es aber, wie gesagt, vor, in dieser Beziehung keine specielle Annahme zu machen, sondern — allerdings in Anlehnung an vorstehende Form — die Entropie des Gemenges auszudrücken durch die Gleichung:

$$S = \sum_1^3 z_i \left(c_i \log T + R \log \frac{T}{p} + k_i' \right) + \mathfrak{S}, \tag{7}$$

die also weiter nichts als die Definition der neu eingeführten Grösse $\mathfrak{S}$ enthält.

Um endlich die Energie des Gemenges zu berechnen, denken wir uns seine Bestandtheile zunächst getrennt bei p und T in den Voluminibus V_1, V_2, V_3 nebeneinander vorhanden. Die Energie des Systems ist dann nach obigem:

$$E_0 = \sum_1^3 z_i (c_i T + h_i). \tag{8}$$

Digitized by Google

Werden die Gase jetzt ohne Druck- und Temperaturänderung vollständig gemischt, so tritt zunächst nach (4) keine Volumänderung, also auch keinerlei Arbeitsleistung ein.

Der Vorgang ist aber unbedingt — und das ist der wesentliche Punkt, der hervorzuheben ist — als ein *nicht umkehrbarer* anzusehen. Der begleitende Wärmeaustausch mit der Umgebung ist also nach der allgemeinen Clausius'schen Fassung des zweiten Hauptsatzes darzustellen in der Form:

$$Q = T.\Delta S - TN, \tag{9}$$

wo ΔS die den Vorgang begleitende Entropieänderung, und N eine gleichfalls vom Zustand des Systems und dessen Aenderung abhängige, *wesentlich positive* Grösse, die mit T multiplicirt die durch den Vorgang für Arbeitsleistung verloren gegangene Energie bezeichnet.

Nun ist aber ΔS nichts anderes als die oben eingeführte Grösse $\mathfrak{S}$, und da bei dem Mangel jeglicher Arbeitsleistung Q mit ΔE zusammenfällt, so lässt sich die Energie des Gemenges schreiben:

$$E = \sum_1^3 z_i (c_i T + h_i) + T.\mathfrak{S} - TN. \tag{10}$$

Führt man nunmehr die durch (7) und (10) gegebenen Werthe von S und E — *zu deren Aufstellung also keinerlei neue Hypothese in Anwendung gekommen ist* — in die Gleichgewichtsbedingung (5) ein, so ersieht man ohne weiteres, dass die Glieder mit $\mathfrak{S}$ sich beiderseits wegheben, und die Formel sich folgendermaassen schreiben lässt:

$$\left\{ \begin{aligned} &\sum_1^3 \alpha_i (c_i T + h_i) - T \frac{\partial N}{\partial m} \\ &= \sum_1^3 \alpha_i \left(c_i \log T + R \log \frac{T}{p} + k_i' \right) - \sum_1^3 \alpha_i R T, \end{aligned} \right. \tag{11}$$

wobei nur zu bemerken, dass α_1 im Gegensatz zu α_2 und α_3 mit negativem Vorzeichen in die Summen einzusetzen ist.

Führt man noch zur Abkürzung die Bezeichnungen ein:

Digitized by Google

$$(12)\quad \begin{cases} -\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = \varepsilon, \\ -\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + \alpha_3 c_3 = R \cdot c_0, \\ -\alpha_1 h_1 + \alpha_2 h_2 + \alpha_3 h_3 = -R \log h_0, \\ -\alpha_1 k_1' + \alpha_2 k_2' + \alpha_3 k_3' = R(\log k_0 + \varepsilon + c_0), \end{cases}$$

wo also ε und c_0 durch die Versuchsanordnung gegeben, dagegen h_0 und k_0 unbekannte Constanten sind, so geht Gleichung (11) nach Division mit RT über in:

$$(13)\quad -\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial N}{\partial m} = \log k_0 + \frac{1}{T} \log h_0 + c_0 \log T + \varepsilon \log \frac{T}{p}.$$

Es ergiebt sich also, dass die Bedingung für das Dissociationsgleichgewicht vollkommen unabhängig besteht von dem Werthe der unbekannten Grösse $\mathfrak{S}$, dagegen zu ihrer näheren Discussion wesentlich die Kenntniss der Grösse N erfordert, die für den oben geschilderten Mischungsvorgang als für einen nicht umkehrbaren charakteristisch ist. Wir haben N allgemein als Function von T, p und z_1, z_2, z_3, also m anzusehen. Dabei würde übrigens N nur bekannt zu sein brauchen bis auf eine lineare Function von den drei z, also von m, die auch Glieder mit dem Factor $1/T$ enthalten könnte; denn durch deren Auftreten würde bei der völligen Unbestimmtheit der Constanten k_0 und h_0 die Form der Gleichung nicht geändert werden.

Um über N etwas näheres zu erfahren, bleibt nun bei dem heutigen Stande unserer Kenntniss der nicht umkehrbaren Vorgänge wohl nichts übrig, als dass man nach einem Mittel sucht, den in Rede stehenden Vorgang bei constanter Temperatur *umkehrbar* vor sich gehen zu lassen. Die Grösse $-TN$ ist dann gleich der bei dieser umkehrbaren Mischung dem System von aussen zuzuführenden Arbeit, also bekannt, wenn letztere sich unzweideutig berechnen lässt. Ein solches Mittel bietet bekanntlich die Einführung der sogenannten halbdurchlässigen Wände; mit Hülfe von drei derartigen Wänden, von denen jede für eins der Bestandtheile des Gemenges undurchlässig ist, können wir uns diese nach Belieben gemischt und wieder völlig voneinander getrennt denken. Nicht darauf kommt es an, ob wir solche, ich möchte sagen, rein geometrischen Wände auch wirklich herstellen und anwenden können, sondern lediglich darauf, ob wir die bei ihrer fingirten An-

wendung von aussen zuzuführende Arbeit zweifelsfrei berechnen können. Denn das ist die einzige Grösse, die uns für unseren Zweck interessirt. Dazu hilft nun wohl nur die neue *Annahme* (C), dass ein jedes einzelne Gas auf eine solche zu seiner Absperrung dienende Wand einen Druck ausübt von gleicher Grösse, wie wenn es allein in dem ihm durch diese angewiesenen Raum W_i vorhanden sei, den Druck also:

$$\pi_i = z_i \frac{RT}{W_i}. \tag{14}$$

Ich habe diesen Satz als eine neue Annahme bezeichnet, die also zu den früheren (A und B) hinzutritt. Man könnte vielleicht versuchen, die durch Gleichung (4) ausgesprochene Annahme B aus unserer jetzigen C abzuleiten, indem man sich die unser homogenes Gemenge von drei Gasen umschliessende Wand aus den drei halbdurchlässigen Wänden etwa durch Aufeinanderlegen gebildet denkt. Indessen könnte ein solcher Gedankengang, durch den also die Annahmen B und C auf eine einzige zurückgeführt werden würden, nicht ganz einwurfsfrei erscheinen.

C. Neumann führt, wie ich schon oben andeutete, den neuen, durch (14) ausgedrückten Satz als selbstverständlich in die Rechnung ein.

Auf Grund vorstehender Ueberlegung berechnet sich nun in bekannter Weise die gesuchte Grösse N, da es sich bei der Mischung um eine Ausdehnung eines jeden Gases vom Volumen V_i auf V handelt, aus der Gleichung:

$$-TN = -\sum_1^3 \int_{V_i}^{V} z_i \frac{RT}{W_i}\, dW_i = -RT \sum_1^3 z_i \log \frac{V}{V_i}; \tag{15}$$

da V und V_i sich auf gleichen Druck und gleiche Temperatur beziehen, so gilt

$$\frac{V_i}{V} = \frac{z_i}{z_1 + z_2 + z_3} = \gamma_i \tag{16}$$

(Concentration der Molecülgattung i), also

$$-N = R \sum_1^3 z_i \log \gamma_i. \tag{17}$$

Damit ist N bekannt; es ergiebt sich wegen $\gamma_i < 1$ thatsächlich positiv, wie es sein muss, einem *Gewinn* an äusserer Arbeit entsprechend, und stellt sich übrigens dar als eine Function der z allein, unabhängig von T und p.

Führt man es in Gleichung (13) ein, so geht diese in die bekannte, durch die Erfahrung gut bestätigte Form über:

$$\gamma_1^{-a_1}\gamma_2^{a_2}\gamma_3^{a_3} = k_0\, h_0^{\frac{1}{T}}\, T^{\kappa_0}\left(\frac{T}{p}\right)^{\varepsilon}, \tag{18}$$

worin man meistens noch auf Grund des Additionsgesetzes der Atomwärmen $c_0 = 0$ setzt.

Nun zeigt Gleichung (17), dass der Werth von N unabhängig ist von der *Natur* der einzelnen Gase. Wir haben also wieder das Gibbs'sche Paradoxon vor uns, nur in anderer Form. Auch durch eine umkehrbare Mischung *gleichartiger* Gasmassen müssten wir äussere Arbeit gewinnen können, die ihrer Grösse nach sogar noch abhängig wäre von dem Verhältniss, in dem jene Gasmassen ihrer Molecülzahl nach stehen würden.

Bei unserer Art der Herleitung liegt aber klar auf der Hand, wodurch dieses paradoxe Ergebniss zu Stande kommt. Die Annahme selbst, auf Grund deren wir den Werth von N berechneten, wird in diesem besonderen Falle zu einem Paradoxon: wir können uns doch keine Wand denken, die von einer durchaus gleichartigen Gasmasse einen nach Belieben ausgewählten Theil durchlässt, den anderen nicht. Der Begriff „halbdurchlässige Wand" setzt an sich schon eine gewisse endliche Verschiedenheit der zu mischenden Gasmassen voraus, und die obige Berechnungsart von N verliert also ihren Sinn, will man sie auf gleichartige Massen anwenden.

Erachtet man es aber für denkbar oder gar ausführbar, gleichartige Massen in anderer Weise etwa derart umkehrbar zu mischen und zu entmischen, dass jedes *individuell bestimmte kleinste Theilchen* nach Vollendung des Kreisprocesses sich wieder im nämlichen „Zustande", insbesondere am nämlichen Orte, befindet, so wird es sich auch nicht leugnen lassen, dass durch einen *solchen* Mischungsvorgang, obwohl wir bei ihm rein äusserlich gar keine Veränderung wahrnehmen, ein Gewinn an äusserer Arbeit erzielt werden kann; nur muss dann

eben der Begriff „Zustand eines Systems“ weit eingehender und genauer festgesetzt und gehandhabt werden, als es sonst geschieht.

Vermöge der Gleichung

$$\Delta E = T\Delta S - TN \tag{19}$$

ist der Werth von N nur abhängig vom Anfangs- und Endzustande des Systems, auf die sich die Grössen E, S und $E + \Delta E$, $S + \Delta S$ beziehen, unabhängig vom Wege, auf dem sich der isotherme Uebergang zwischen den beiden genau definirten Zuständen vollzieht. In der That hat denn auch bereits Boltzmann[1]) nachgewiesen, dass, wenn man sich die Mischung in verschiedener anderer Weise (complicirter als oben) umkehrbar vollzogen denkt, stets derselbe Werth der gewonnenen Arbeit sich ergiebt. Freilich liegen allen diesen Berechnungen gerade wie der obigen gewisse Annahmen zu Grunde.

Daraus, dass N sich unabhängig von der Temperatur T gefunden hat, lässt sich nun weiter schliessen, dass $\mathfrak{S} = N$ sein muss. Denn es ist:

$$\Delta E = T\Delta S - TN, \tag{19}$$

also

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial T} = T\frac{\partial \Delta S}{\partial T} + \Delta S - N; \tag{20}$$

nun kann man sowohl an den ungemischten, als an den im selben Volumen gemischten Gasen eine Temperaturänderung umkehrbar vornehmen, und es gilt also:

$$\frac{\partial E_0}{\partial T} = T\frac{\partial S_0}{\partial T} - p\frac{\partial V_0}{\partial T}, \tag{21}$$

und

$$\frac{\partial E}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T} - p\frac{\partial V_0}{\partial T}, \tag{22}$$

mithin

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial T} = T\frac{\partial \Delta S}{\partial T}, \tag{23}$$

$$\mathfrak{S} = \Delta S = N. \tag{24}$$

1) L. Boltzmann, Wien. Ber., Math. nat. Kl. II. 78. p. 733. 1878.

Digitized by Google

Daraus folgt weiter $\Delta E = 0$, d. h. es findet bei dem betrachteten Mischungsvorgange keinerlei Wärmeentwickelung, dementsprechend auch keine Energieänderung statt.

Endlich berechnet sich die *Entropie* der gemischten Gase nunmehr auf Grund der Gleichungen (7), (24), (17) zu:

$$S = \sum_1^3 z_i \left(c_i \log T + R \log \frac{R T}{p} \frac{1}{\gamma} + k_i \right). \tag{25}$$

$$\frac{R T}{p} \frac{1}{\gamma_i} = \frac{V}{x_i}$$

ist aber das Volumen, das ein Molecül des i. Gases einnehmen würde, wenn dies insgesammt das Volumen V des Gemisches erfüllte:

Wir finden also jetzt als *Folgerungen* aus unseren Annahmen (insbesondere *C*) die beiden Sätze, die man, wie eingangs erwähnt, neben dem Dalton'schen Gesetz gewöhnlich zur Grundlage der Theorie nimmt: Energie und Entropie eines Gasgemisches berechnen sich als Summen derjenigen Werthe, die jedem einzelnen Gase zukommen würden, wenn es allein bei derselben Temperatur das Volumen des Gemenges erfüllte.

Damit ist denn erklärt, warum auch bei der bisher üblichen Behandlung der Dissociationserscheinungen sich dieselbe Formel, wie wir sie ableiteten, ergiebt.

In Anbetracht dessen, dass die eben wiederholten Grundlagen dieser Behandlung zu so manchem Bedenken Anlass gegeben haben, glaube ich der vorstehenden Entwickelung einige Vorzüge zusprechen zu dürfen, namentlich deswegen, weil die Annahmen, die sie macht, sich mehr an Erfahrungsthatsachen anschliessen, und dagegen die Gesetze, die für die abstracten Grössen Energie und Entropie gelten, sich als Folgerungen aus jenen ergeben.

Neben die Gleichung (18) tritt als eine zweite, der Prüfung an der Erfahrung zugängliche Beziehung diejenige, die die Grösse der *Dissociationswärme* festsetzt. Es ist ja diese, berechnet für 1 g-Molecül:

$$D = \frac{\partial E}{\partial m} + p \frac{\partial V}{\partial m}, \tag{26}$$

also nach vorstehendem:

$$D = R c_0 T - R \log h_0 + R \varepsilon T, \tag{27}$$

Digitized by Google

durch dieselben Constanten wie der Zersetzungsgrad — ohne k_0 — als Function der Temperatur dargestellt. Nimmt man wieder wie üblich, $c_0 = 0$ an, so ergiebt sich die Dissociationswärme:

$$D = R \log \frac{1}{k_0} + R\,\varepsilon\,T \tag{28}$$

nur insofern von der Temperatur abhängig, als es der bei der Dissociation zu leistenden äusseren Arbeit entspricht.

Planck[1]) hat die Versuche von Lemoine, Deville und Troost, sowie Meier und Crafts über die Dissociation von HJ bez. N_2O_4 und J_2 in Bezug auf ihre Uebereinstimmung mit den betreffenden speciellen Formen der allgemeinen Gleichung (18) geprüft; aus den von ihm angegebenen Constanten berechnen sich, wenn man mit genügender Genauigkeit $R = 2$ cal. und die gewöhnliche Celsiustemperatur t einführt, folgende Werthe der Dissociationswärme:

HJ	5860	in g-Calorien für 1 g-Molecül;
N_2O_4	$13900 + 2t$	
J_2	$30000 + 2t$	

bei N_2O_4 lässt sich auf eine befriedigende Uebereinstimmung mit dem aus den Versuchen von Berthelot und Ogier folgenden Werth 13250 hinweisen. Ich führe diese Zahlen hier nur nebenbei an, weil die von Planck berechneten Constanten noch nicht in dieser Richtung verwendet worden sind, und dies doch auch zur Prüfung der ganzen Theorie einiges beitragen kann.

Zweck meiner Darlegung war es, nachzuweisen, wodurch die Bedenken, auf die man bei der näheren Verfolgung der Gibbs'schen Theorie geführt wird, zu Stande kommen. Es sollte klar hervortreten, dass man nicht, wie Gibbs selbst es thut, zu schliessen braucht, „die Unmöglichkeit einer nicht compensirten Abnahme der Entropie scheine auf eine Unwahrscheinlichkeit reducirt", mit anderen Worten: der zweite Hauptsatz scheine nicht absolut richtig zu sein.

---

1) M. Planck, Wied. Ann. **31.** p. 189. 1887.

Die paradoxen Folgerungen entstehen eben erst dann, wenn man mit Gibbs Gase sich denkt, die ihrer ganzen Natur nach nur unendlich wenig von einander verschieden sind, und so den Fall gleichartiger Gase als stetig zu erreichenden Grenzfall des allgemeinen verschiedenartiger Gase auffasst. So darf man denn im Gegentheil wohl schliessen, dass *endliche* Unterschiede der Eigenschaften im Wesen dessen, was wir Materie nennen, begründet sind.

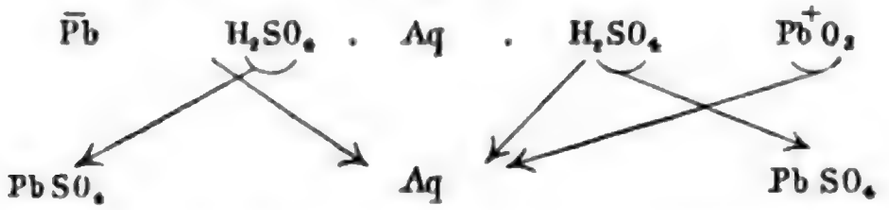
Leipzig, August 1894.

Digitized by Google

6. *Ueber die thermochemischen Vorgänge im Secundärelemente; von Franz Streintz.*

(Aus den Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien; math.-naturw. Klasse; Bd. CIII im Mai 1894, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die chemische Energie in einem Secundärelemente kommt dadurch zu Stande, dass auf Kosten der im Electrolyte befindlichen Schwefelsäure an beiden Platten Bleisulfat ausgeschieden wird. Wendet man die von Pfaundler[1]) für die Processe in einigen constanten Ketten gewählte übersichtliche Darstellung an, so erhält man als Ausdruck für die gemachte Behauptung das nachstehende Schema:



Dabei wird auf begleitende Nebenerscheinungen, bestehend in der Bildung der Verbindung H_2PbO_3, in der Absorption von H durch die negative Platte und endlich in der Ausscheidung von freien Gasen[2]), keine Rücksicht genommen. Ferner ist vorausgesetzt, dass bei der Entladung sämmtliche Säure zur Salzbildung verbraucht wird.

Um die chemische Energie zu berechnen, zerlegt man sich vortheilhaft den Entladungsvorgang in drei Phasen.

In der ersten Phase wird durch die Thätigkeit der Ionen $2H\cdot$ und SO_4'' Wasser zerlegt; für diesen Vorgang gilt die Gleichung

$$(1) \qquad H_2O = H_2 + O - 684\,K^3).$$

1) Pfaundler, Müller-Pouillet's Lehrb. d. Phys. **3.** p. 578. 1888—1890.

2) Streintz u. Neumann (Wied. Ann. **41.** p. 111. p. 1890) enthält die vollständigen Gleichungen.

3) Die in der Abhandlung vorkommenden thermochemischen Angaben und Bezeichnungen sind dem Lehrbuch der allgemeinen Chemie (II. Bd. 1893) von Ostwald entnommen. — Die Arbeit, welche gegen

Der Sauerstoff erscheint an der negativen Platte, dieselbe oxydirend; der Wasserstoff reducirt das an der positiven Platte befindliche Superoxyd in Monoxyd unter Bildung von Wasser; es ergiebt sich

$$(2)\quad \bar{Pb} + O = PbO + 503\,K; \ldots \overset{+}{Pb}O_2 + H_2 = PbO + H_2O + a\,K;$$

da die Metalloxyde neben freier Säure nicht bestehen können, so tritt in der dritten Phase Sulfatbildung ein; die thermochemische Gleichung ist für beide Electroden dieselbe und lautet:

$$(3)\quad \begin{cases} \bar{Pb}O + H_2SO_4\,aq = PbSO_4 + Aq + 234\,K_1; \ldots \overset{+}{Pb}O + H_2SO_4\,aq \\ \qquad\qquad = PbSO_4 + Aq + 234\,K. \end{cases}$$

Durch Addition der Gleichungen in (1), (2) und (3) erhält man für die chemische Energie

$$(I)\quad E_c = \bar{Pb} + 2\,H_2SO_4\,aq + \overset{+}{Pb}O_2 = 2\,PbSO_4 + Aq + (a + 287)\,K.$$

Bei Elementen mit grösserem Gehalt an Säure ist die jeweilige Verdünnungswärme derselben durch das bei der Entladung gebildete Wasser als additives Glied hinzuzufügen; auch wird die Lösungswärme des Bleisulfates in der Schwefelsäure zu berücksichtigen sein.

Sieht man von diesen Umständen zunächst ab, so beschränkt sich das thermochemische Problem auf die Aufgabe, die unbekannte Wärmetönung a direct oder indirect zu ermitteln oder mit anderen Worten, das Bleisuperoxyd in irgend eine stabile Verbindung, deren potentielle chemische Energie bekannt ist, unter Beobachtung der bei der Reaction auftretenden Wärme überzuführen.

Hierzu erschien ein Versuch geeignet, der in Vorlesungen über Experimentalchemie vorgeführt wird. In einem Kolben hängt ein Mousselinbeutelchen, das pulverförmiges Superoxyd enthält; leitet man einen lebhaften Strom von Schwefeldioxyd in denselben ein, so entsteht Bleisulfat unter so beträchtlicher Erhitzung der Substanz, dass das einhüllende Gewebe ver-

---

den Atmosphärendruck durch Entstehung von 1,5 Grammmolecülen Knallgas geleistet wird, wurde nicht berücksichtigt, da die Gase in der zweiten Phase wieder verschwinden.

Digitized by Google

brennt. Bezeichnet man die entwickelte Wärme mit c, so ergiebt sich

$$(4) \qquad PbO_2 + SO_2 = PbSO_4 + c\,K,$$

wobei noch die Arbeit beim Verschwinden des Gases zu berücksichtigen wäre.

Sollen brauchbare Messungen dieser Reactionswärme angestellt werden, so musste vor allem das organische Gewebe durch ein neutrales Behältniss für das Pulver ersetzt werden. Zu diesem Behufe dienten der Reihe nach Körbchen aus feinstmaschigem Platinnetz, Glaswolle, Glimmerplättchen.

Einige orientirende Versuche ergaben, dass der Gasstrom von SO_2 nur geringe Mengen der Substanz umzusetzen im Stande ist; infolgedessen waren die zu erwartenden absoluten Wärmemengen klein; man musste demnach zum empfindlichsten Instrumente, dem Eiscalorimeter, greifen.

Leider stellte es sich heraus, dass die Intensität der Reaction bei der niedrigen Temperatur (der Gasstrom war selbstverständlich vor seinem Eintritte in das Reagirglas des Calorimeters auf 0° gekühlt worden) ganz bedeutend geschwächt wird. Es musste daher eine Vorwärmung der Substanz vorgenommen werden durch eine kleine Platinspirale, der auf galvanischem Wege eine genau gemessene Wärmemenge zugeführt wurde. Trotzdem blieb auch nunmehr der überwiegende Theil des Pulvers unverändert. Der Quecksilberfaden im Capillarrohr des Calorimeters hatte jedoch grössere Bewegungen vollzogen, sodass noch Hoffnung vorhanden war, es werde sich durch Wägungen vor und nach dem Versuche der Werth c ermitteln lassen. Die Resultate standen jedoch in keiner Uebereinstimmung untereinander, sodass sich die Vermuthung aufdrängte, es sei durch die galvanische Erwärmung ein veränderlicher Bruchtheil des Superoxydes in Monoxyd übergegangen.

Es war daher ein anderer Weg einzuschlagen, welcher auch schliesslich zum Ziele führte. Aus Versuchen ergab sich, dass schwefelige Säure (H_2SO_3aq) allein nicht im Stande ist, PbO_2 zu verändern. Concentrirte Salzsäure jedoch zerstört das Superoxyd unter Bildung von Bleichlorid ($PbCl_2$) Bleitetra-

Digitized by Google

chlorid ($PbCl_4$) und unter Entwickelung von freiem Chlor nach der Formel

$$PbO_2 + 4\,HCl = \underbrace{PbCl_2 + Cl_2}_{PbCl_4} + 2\,H_2O.$$

Einzeln ist somit keine von beiden Säuren für den gewünschten Zweck zu verwerthen; wohl aber, wenn man aus ihnen eine entsprechende Mischung herstellt. Dann wird das Blei an SO_4, das Chlor an H gebunden, entsprechend der Gleichung

$$\underbrace{PbCl_2 + Cl_2}_{PbCl_4} + H_2SO_3 + 2\,H_2O = PbSO_4 + 4\,HCl + H_2O.\ ^1)$$

Da der in der Mischung enthaltene Chlorwasserstoff keiner Veränderung durch den Process unterliegt, das Entstehen von einem Molecül Wasser aber mit Rücksicht auf den Ueberschuss von Wasser in der Lösung nicht in Betracht kommt, so kann man für beide nebeneinander verlaufenden Reactionen die thermochemische Gleichung aufstellen

$$PbO_2 + H_2SO_3\,aq = PbSO_4 + Aq + c'.\,K.$$

Mit Zuhülfenahme des Werthes

$$SO_2 + Aq = H_2SO_3\,aq + 77\,K$$

ergiebt sich

(5) $$c - c' = 77\,K.$$

Gasförmiges SO_2 tritt nicht auf; der Atmosphärendruck leistet somit keine Arbeit, noch wird eine solche gegen ihn verrichtet.

Um nun an Stelle von a in der Gleichung für die chemische Energie den experimentell auszumittelnden Werth c' zu erhalten, verfährt man folgendermaassen. Es war

$$PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O + a\,K.$$

Bezeichnet man die Wärme, welche entwickelt wird, wenn Monoxyd in Superoxyd übergeführt wird, mit b, also

$$PbO_2 = PbO + O - b\,K,$$

1) Es ist nicht ausgeschlossen, dass ein Theil des Bleies an Cl_2 gebunden bleibt. Da jedoch die Neutralisirungswärme des Chlorbleies (223 K) jener des Sulfates (234 K) nahezu gleichkommt, so ist dadurch eine Fehlerquelle nicht zu befürchten.

Digitized by Google

so gibt die Differenz dieser beiden Gleichungen die Bildungswärme des Wassers, d. h.

(6) $$a + b = 684\,K,$$

ferner lässt sich Gleichung (4) in die Form bringen

$$PbO + O + SO_2 = PbSO_4 + (c + b)\,K,$$

und da

$$SO_2 + O = SO_3 + 301\,K,$$

so ergiebt sich

$$PbO + SO_3 = PbSO_4 + (c + b - 301)\,K.$$

Die Wärmetönung dieses Vorganges ist zu 644 K bestimmt worden; daraus folgt

(7) $$c + b = 945\,K.$$

Mit Hülfe der Gleichungen (5), (6) und (7) können also a, b, c und c' berechnet werden, sobald eine dieser vier Grössen bekannt ist. Sollen a, b oder c für sich bestimmt werden, dann ist noch die durch die Gase geleistete Arbeit entsprechend zu berücksichtigen. Hingegen ist bei Einführung des Werthes c' in die Gleichung für die chemische Energie an den Zahlen, welche sich für $(a+b)$ und für $(b+c)$ ergaben, keine Correction in diesem Sinne vorzunehmen. Es lehrt dies eine einfache Ueberlegung. Die Gleichung lautet nunmehr

(II) $$E_c = Pb + 2H_2SO_4aq + PbO_2 = 2PbSO_4 + Aq + (103 + c')K.$$

Zur Bestimmung von c' war zunächst wieder das Eiscalorimeter ausersehen. Allein der Nachtheil einer nicht vollkommen verlaufenden Reaction trat auch hier ein, und zudem war es misslich, dass man wegen der Einrichtung dieses Instrumentes nicht in der Lage war, den Verlauf des Processes mit den Augen zu verfolgen. Ich bediente mich daher einer Einrichtung, welche von Nernst[1]) mit Erfolg angewendet wurde. Ein kleines dünnwandiges Becherglas mit etwa 300 cm^3 Fassungsraum, dessen Rand abgesprengt war, stand auf drei Korkschneiden in einem weiten Batterieglas, das mit einem Holzdeckel versehen war. Der Holzdeckel enthielt zwei Ausschnitte; der eine diente dazu, die gewogenen Mengen Superoxyd einzuführen und war für gewöhnlich bedeckt. Der andere

1) Nernst, Theoret. Chem. p. 468. 1893.

seitliche hielt ein in Zehntelgrade getheiltes Thermometer, dessen Kugel bis nahe an den Boden des Becherglases reichte.

In das Becherglas wurden ungefähr 200 cm^3 der Mischung von Salzsäure und schwefeliger Säure gegossen. Um die entsprechende Mischung zu erhalten, gingen einige orientirende Versuche voraus, die ergaben, dass die bei gewöhnlicher Temperatur durch Absorption des SO_2 von Wasser hergestellte schwefelige Säure zum glatten Verlauf der Reaction nicht kräftig genug sei. Es wurde daher das Gas, das sich beim Erhitzen von Kupferspänen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte, zunächst in einem Schlangenrohr, welches von schmelzendem Schnee umgeben war, gekühlt und dann in einen gleichfalls gekühlten Glaskolben mit destillirtem Wasser so lange eingeleitet, bis dieses zu erstarren begann, d. h. bis sich das feste Hydrat (SO_2, $7H_2O$) ausschied. Auf diesem Wege erhielt man Säure von 12 bis 13 Gewichtsprocenten. 40 Volumentheile davon wurden dann mit 30 Volumentheilen reiner concentrirter Salzsäure von 38,2 Gewichtsprocenten vermischt. Wenn man nun in diese Mischung das pulverförmige PbO_2 tauchte, so ging der Process der Ueberführung in $PbSO_4$ allerdings sehr rasch von statten, es wurden aber Nebel von SO_2 ausgestossen, was vermieden werden musste. Dies war dadurch zu erreichen, dass man 150 bis 160 cm^3 der Mischung die auf ungefähr 200 cm^3 ergänzende Menge Wasser zusetzte.

Das Bleisuperoxyd war aus einer Lösung von Bleiacetat und Kalilauge durch Einleiten von Chlor gefällt, dann durch Decantation ausgewaschen, bis das Waschwasser weder Chlor- noch Bleireaction zeigte. Mit Salpetersäure gekocht gab es kein Blei ab, war somit frei von Oxyd. Es wurde, nachdem es sorgfältig bei einer Temperatur, die 100° nicht überstieg, getrocknet war, feingepulvert in einer Platinschale aufbewahrt, welche in einem Exsiccator stand.

Die Bestimmungen geschahen in der Weise, dass zunächst eine Wägung der Platinschale vorgenommen wurde. Dann entnahm man mittels eines kleinen Glaslöffels der Schale eine Quantität Superoxyd und brachte dieselbe in ein Körbchen aus feinstmaschigem Platinnetz, dessen Drähte einen Durchmesser von 0,06 mm besassen. Zur Herstellung des Körbchens wurden an den vier nach aufwärts gebogenen Ecken des

Digitized by Google

quadratischen Netzes Platindrähte eingehackt, welche oberhalb der Mitte dieses vereint um einen stärkeren Platindraht, der zum Theil in ein Glasrohr eingeschmolzen war, geschlungen wurden. Das Glasrohr diente als Stiel; mit der Flüssigkeit in Berührung kam nur Platin. Eine Wägung der Schale nach dem Versuche gab die Menge des verbrauchten PbO_2 an. Nach Ablauf von einer Minute war die Lösung milchig und am Boden des Becherglases begann sich schneeig weisses Sulfat niederzuschlagen. Das Körbchen hatte nunmehr durch weitere drei bis vier Minuten als Rührvorrichtung zu dienen.

Es handelte sich nun darum, die Wasserwerthe der verschiedenen Bestandtheile, an welche Wärme durch den chemischen Vorgang abgegeben worden war, zu ermitteln. Der Wasserwerth des in die Mischung tauchenden Thermometerstückes wurde aus dem Volumen desselben zu 0,62 g, jener des Platinkörbchens aus dem Gewichte des Metalles zu 0,10 g, endlich der des Becherglases bis zu der Höhe, die das Niveau der Flüssigkeit einnahm, aus einer Wägung des Gefässes, dessen Rand nach Beendigung aller Versuche bis zu dieser Niveaufläche abgesprengt war, zu 6,65 g bestimmt worden. Zur Ermittelung des Wasserwerthes der Mischung in der nach jedem einzelnen Versuche vorhandenen Zusammensetzung bediente man sich des Calorifers von Andrews, dessen Wärmeinhalt zwischen zwei festen Marken wiederholt bestimmt und im Mittel zu 11,20 *K* gefunden wurde. Die jeweilige Mischung wurde hierzu vorher auf 10° C. abgekühlt, sodass man, da die Erwärmung durch den Calorifer zwischen 6,3° und 6,5° betrug und die Zimmertemperatur bei 18° lag, bei stets steigendem Thermometer beobachtete. Zur Anbringung der nöthigen Correcturen für den Temperaturgewinn waren die den entsprechenden Zeiten zukommenden Temperaturen zu verzeichnen.

Ganz in gleicher Weise musste verfahren werden, wenn an Stelle des Calorifers die Erwärmung das im Körbchen befindliche pulverförmige PbO_2 besorgte; 3 g der Substanz erhöhten die Temperatur der Mischung um 5,5° C.

Das zu den Messungen verwendete Thermometer wurde in dem Intervalle, innerhalb dessen die Ablesungen geschahen, mit einem Normalthermometer aus Jenenser Glas im Wasserbade verglichen. Darauf ermittelte man die Fundamentalpunkte

des letzteren und calibrirte es nach dem Rudberg'schen Verfahren durch Ablösen und Verschieben von Quecksilberfäden in der Länge von 50°, 30,3° und 41,6°. Die so erhaltenen Correctionen wurden auf die Angaben des Versuchsthermometers übertragen.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der durchgeführten sechs Versuche zusammengestellt; sie befinden sich in genügender Uebereinstimmung. Die erste Columne enthält die Menge des umgesetzten Superoxydes in Grammen, die zweite die durch den Process hervorgerufene Temperaturerhöhung der Mischung. In der dritten ist die procentuelle Zusammensetzung von 100 cm³ Säure, in der vierten die durch den Calorifer erzeugte Steigerung der Temperatur angegeben; in der letzten Columne endlich befinden sich die auf ein Grammmolecül PbO_2 (238,2 g) bezogenen Resultate in rationellen Calorien.

PbO_2	$\tau - t$	Concentration der Säuremischung	$\tau' - t'$	c'
1. 2,5081	4,60°	12,2 g HCl 4,3 g SO_2	6,40°	773,1
2. 2,2214	4,05	13,1 g HCl 4,5 g SO_2	6,48	759,2
3. 2,8639	5,27	12,2 g HCl 5,1 g SO_2	6,43	771,8
4. 3,0235	5,55	12,2 g HCl 5,1 g SO_2	6,38	767,4
5. 3,0178	5,47	12,2 g HCl 5,1 g SO_2	6,34	771,7
6. 2,9278	5,26	12,2 g HCl 5,1 g SO_2	6,36	761,4

Die grössten Abweichungen voneinander liefern die Versuche 1 und 2, sie betragen 1,8 Proc. Als Mittelwerth ergiebt sich

$$c' = 767{,}3.$$

Man erhält somit nachstehende thermochemische Daten:

$$(8)\quad \begin{cases} PbO_2 + H_2SO_3\,aq = PbSO_4 + Aq + 767\,K \\ PbO_2 + SO_2^* = PbSO_4 + 844\,K \\ PbO_2 + H_2^* = PbO + H_2O + 583\,K \\ PbO_2 = PbO + O^* - 101\,K \end{cases}$$

* Gas.

Digitized by Google

Es darf nicht verschwiegen werden, dass die Resultate in (8) mit einem Fehler behaftet sind. Das im Wasser unlösliche Bleisulfat löst sich nämlich theilweise in Salzsäure von der angewendeten Concentration. In der Zahl 767 ist daher auch die Lösungswärme eines Bruchtheiles des entstandenen $PbSO_4$ in HCl enthalten. [1])

Für die thermochemische Energie des Secundärelementes ergiebt sich die Gleichung

(III) $E_c = PbO_2 + 2H_2SO_4 aq + Pb = 2PbSO_4 Aq + 870\,K.$

Nimmt man die Constante des Faraday'schen Gesetzes zu 96540 Coulomb an, erwägt man ferner, dass der Einheit der electrischen Energie 0,00239 K entsprechen, so kommen unter Berücksichtigung, dass Blei ein zweiwerthiges Metall ist, 461,5 K auf 1 Volt. Die aus den thermochemischen Grössen berechnete electromotorische Kraft des Elementes folgt daraus zu

1,885 Volt.

Wie schon eingangs erwähnt, liegt der vorliegenden Berechnung die Annahme zu Grunde, dass sämmtliche im Electrolyte enthaltene Säure zur Bildung des Salzes verbraucht wird.

In der Untersuchung, welche über die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft vom Säuregehalte und von der Temperatur angestellt wurde [2]), zeigte es sich, dass das Element, dessen Säure die geringste von den verwendeten Concentrationen (spec. Gew. 1,055) hatte, die electromotorische Kraft 1,900 Volt besass; der Temperaturcoefficient für ein ähnliches Element (1,922 V.) wurde zu $+ 140.10^{-6}$ ermittelt, sodass die chemische Energie allein eine Beitrag von 1,860 V. zur Poteutialdifferenz leistet.

Mit Rücksicht auf die mannichfaltigen Fehler, welche sich der thermochemischen Rechnung gemäss aus fremdem und eigenem Beobachtungsmaterial ergeben, wird man dieses nahe Zusammentreffen der Werthe für die electromotorische Kraft zum Theile einem günstigen Zufalle zuzuschreiben haben. Immerhin aber dürfte diese Mittheilung als ein Kriterium dafür anzusehen sein, dass sich die Processe im Secundärelemente in der geschilderten, verhältnissmässig einfachen Weise abspielen.

Graz, Physik. Inst. d. Univ.

---

1) Man vergleiche übrigens die Anmerkung auf p. 701.

2) Streintz, Wied. Ann. **46.** p. 458 u. 462. 1892.

Digitized by Google

7. *Ueber die Magnetisirung von Eisen- und Nickeldraht durch schnelle electrische Schwingungen; von Ignaz Klemenčič.*

(Aus den Sitzungsber. der k. Akademie der Wissensch. in Wien, math.-naturw. Klasse, 103, Abth. IIa, März 1894 im Auszuge mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Aus dem physikalischen Institut der k. k. Universität in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1894.)

In neuerer Zeit ist von verschiedenen Beobachtern festgestellt worden, dass electrische Schwingungen in Eisendrähten viel stärker gedämpft werden, als in anderen nicht magnetisirbaren Metallen. Die stärkere Dämpfung erklärt sich aus der circularen oder transversalen Magnetisirung, infolge welcher die electrischen Schwingungen noch viel mehr wie bei anderen Drähten in die Oberflächenschichten zusammengedrängt werden. Der Widerstand eines magnetisirbaren Leiters ist daher für Oscillationen viel grösser als der eines anderen Drahtes von gleicher Leitfähigkeit. Die Wärmeentwickelung in einem Leiter ist proportional dem Widerstand; man kann daher aus der Wärmeentwickelung beim Durchleiten electrischer Schwingungen einen Schluss auf die Grösse des Widerstandes ziehen und hieraus mit Hülfe der von Lord Rayleigh [1]) und Stefan [2]) entwickelten Formeln den Werth der Permeabilität für diesen Fall berechnen. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde die Wärmeentwickelung in den Eisen- und Nickeldrähten so wie bei früheren Messungen durch ein in der Nähe des Versuchsdrahtes aufgestelltes Thermoelement bestimmt und mit der Wärmeentwickelung mit einem ebenso dicken Messingdraht verglichen, welcher in dieselbe Leitung eingeschaltet war. Die Versuche ergaben folgende Werthe für die Permeabilität μ: Weiches Eisen 118, Stahl (Klaviersaitendraht) weich 106, hart 115, Bessemerstahl weich 77, hart 74, Nickel 27.

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **21.** 1886.

1) Stefan, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. **99.** 1890.

Diese Werthe stimmen ganz gut mit denen, welche Baur [1]) und Lord Rayleigh [2]) für sehr schwache magnetisirende Kräfte gefunden haben. Wie die Versuche der beiden genannten Forscher lehren, ist die Permeabilität bis zu gewissen Werthen der magnetisirenden Kraft eine constante Grösse, während sie dann rasch ansteigt. [3])

Die vorliegenden Beobachtungen zeigen, dass wir uns bei diesen Versuchen in einem Gebiete constanter μ bewegen. Diese Thatsache kann nun so gedeutet werden, dass die hier verwendeten magnetisirenden Kräfte sehr schwach sind und der Grössenordnung nach in den Bereich derjenigen Feldstärken fallen, bei welchen μ wirklich constant ist, oder auch so, dass wir es hier zwar mit viel grösseren magnetisirenden Kräften zu thun haben, dass aber die Magnetisirung dem raschen Wechsel derselben nicht so schnell folgen kann, um hierbei je den Theil der Magnetisirungscurve zu erreichen, welcher den variablen und viel grösseren Werthen von μ entspricht. Man hat ja sogar ursprünglich bezweifelt, ob sehr rasche electrische Schwingungen überhaupt magnetisirend wirken könnten. Eine beiläufige Schätzung der hier in Betracht kommenden Feldstärken aus den bei den Schwingungen auftretenden Maximalstromstärken ergiebt nun wenigstens für die Oberfläche der Drähte und für den Beginn der Oscillationen Werthe der magnetisirenden Kräfte, welche die Grenze, innerhalb welcher μ constant ist, mehr als hundertmal überschreiten. Darnach würde hier thatsächlich ein Fall des Zurückbleibens der Magnetisirung [4]) vorliegen. Hierbei muss freilich vorausgesetzt werden, dass die Resultate der Beobachtungen, welche sich auf die longitudinale Magnetisirung beziehen, auch auf die circulare anwendbar sind.

In den Grenzen, innerhalb welcher μ constant ist, gibt

---

1) Baur, Wied. Ann. **11.** 1880.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **23.** 1887.

3) Die Thatsache, dass die Permeabilität auch bei sehr schwachen Feldern noch einen endlichen Werth besitzt, scheint zuerst von Ruths (Wied. Beibl. 1) und von v. Ettingshausen (Wied. Ann. 8) constatirt worden zu sein.

4) Dieses Zurückbleiben darf mit der Hysteresis nicht verwechselt werden.

Digitized by Google

es keinen remanenten Magnetismus; die Magnetisirung in diesem Gebiete ist den Deformationen eines Körpers innerhalb der Electricitätsgrenze ähnlich, während die weiteren Stadien der Magnetisirung mit dauernden Deformationen zu vergleichen sind, ein Analogon, auf welches schon Maxwell hingewiesen hat.

Der technisch verwendbare Theil der Magnetisirung liegt in dem Gebiete, welches den dauernden Deformationen entspricht; es ist nun sehr wahrscheinlich, und diese Annahme wird auch durch die Erfahrung gestützt, dass die Magnetisirung bei schnellem Feldwechseln dieses Gebiet nicht mehr erreicht, während die Molecüle innerhalb der Grenzen der constanten μ noch viel rascheren Schwingungen folgen können, wie die hier verwendeten. Weitere Versuche, welche vielleicht am besten mit Condensatorentladungen bei directer Beobachtung der Schwingungsdauer und der Dämpfung anzustellen wären, müssen darüber entschniden.

Die Versuchsanordnung.

Bezüglich der Versuchsanordnung verweise ich auf eine frühere Abhandlung.[1]) Der Primär- und Secundärinductor hatten dieselbe Grösse wie bei früheren Messungen und die Wärmeentwickelung wurde ebenfalls mit Hülfe eines in der Nähe des Versuchsdrahtes angebrachten feinen Thermoelementes (Eisen-Constantan) gemessen; nur waren die beiden Drähte, in denen die Wärmeentwickelung verglichen werden sollte, nicht in einem Gehäuse befestigt, sondern es war jeder Versuchsdraht separat montirt. Die Länge der untersuchten Drähte betrug in allen Fällen 6 cm, ihre Dicke wechselte zwischen 0,45 und 0,18 mm, doch hatten die beiden Vergleichsdrähte immer gleiche Dicke. Der Secundärinductor war auf diese Weise aus mehreren Stücken zusammengesetzt; die aneinanderstossenden Stellen waren behufs besseren Contactes gut amalgamirt.

1) Klemenčič, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien **44.** 1890.

Digitized by Google

Die Resultate.

Im nachfolgenden sind die Schlussresultate mitgetheilt; nur die Beobachtungen mit dem Eisen sind in Tab. I ausführlicher gegeben, um einen Einblick in die Art der Beobachtung zu gewähren. In dieser Tabelle bedeutet:

α den Ausschlag des Thomson-Carpentier-Galvanometers, durch welchen die Wärmeentwickelung im Versuchsdrahte gemessen wird;

β den Ausschlag des Galvanometers, welches mit dem Standardinductor verbunden war;

α den auf $\beta = 100$ reducirten Werth von α;

ψ die Ablenkung des Thomson-Carpentier-Galvanometers, durch welche die Wärmeentwickelung im Versuchsdrahte beim Durchgange eines constanten Stromes gemessen wird. Die Stärke des Stromes war immer für beide Drähte gleich und ist bei jeder Tabelle angegeben;

C die in dieser Rubrik angeführten Zahlen geben die Empfindlichkeit des Thomson-Carpentier-Galvanometers an. Bei dem hier verwendeten Instrument ändert sich die Empfindlichkeit im Verlaufe des Tages, vermuthlich infolge von Temperaturschwankungen, ziemlich beträchtlich. Zur Controlle konnte in den Galvanometerkreis eine schwache electromotorische Kraft von $0{,}052/50000 \times 1{,}438$ Volt eingeschaltet werden. Die hierauf beobachtete Doppelablenkung ist unter C eingetragen. Der Widerstand im Galvanometerkreise betrug 6,8 Ohm.

D bedeutet die Entfernung des Primär- vom Secundärinductor in Centimetern und

V das Verhältniss der Wärmeentwickelung in den Vergleichsdrähten durch die electrischen Schwingungen.

Die Erwärmung mit constantem Strom geschah durch Einschaltung der Versuchsdrähte in einen Stromkreis, in welchem sich ein Accumulator und ein passender Widerstand befand. In manchen Fällen war die Erwärmung des Eisens durch die electrischen Schwingungen sehr stark und es musste bei Beobachtungen derselben in den Kreis des Thomson-Carpentier-Galvanometers ein Widerstand eingeschaltet werden, welcher bei der Beobachtung an dem Vergleichsdraht

wieder entfernt wurde. Die entsprechenden, für Eisen erhaltenen Zahlen müssen daher mit einem constanten Factor F multiplicirt werden; die Werthe von $\bar{\alpha}$ sind sind schon mit F multiplicirt.

Zum Vergleiche wurde immer ein Messingdraht verwendet.

Eisen — Messing.

Diese Combination wurde bei zwei verschiedenen Dicken untersucht. Das Eisen war ausgeglüht.

Eisen- und Messingdraht 0,452 mm dick.

Widerstand pro Längeneinheit { Eisen = 0,0082 S. E. / Messing = 0,0053 „

Verhältniss der specifischen Widerstände = 1,55.

Constanter Strom = 0,135 Amp.; $F = 3{,}15$ für $D = 20$ und 40.

Tabelle I.

D	C	Eisen				Messing				V
		ψ	α	β	$\bar{\alpha}$	ψ	α	β	$\bar{\alpha}$	
20	78,4	57,2	373	82	1447	40,0	97	77	126	11,5
	70,3	53,6	297	74	1269	35,0	72	85	108	11,9
40			220	86	815		53	86	62	13,2
			245	108	758		53	57	57	13,4
60			386	67	577		23	53	44	13,0
			450	89	508		34	92	36	13,9
									Mittel	12,9

Das Verhältniss von $\psi = 1{,}48$.

Stahl (Klaviersaitendraht)—Messing.

1.

Der Draht wurde von 0,5 mm auf 0,45 mm ausgezogen und dann untersucht.

Stahl- und Messingdraht 0,452 mm dick.

Widerstand pro Längeneinheit { Stahl = 0,0083 S. E. / Messing = 0,0053 „

Verhältniss der specifischen Widerstände = 1,57.

Constanter Strom = 0,135 Amp.

Tabelle II.

$D =$ 20 40 60 cm

$V =$ 12,1, 11,4 14,6, 13,2 13,2, 12,6 Mittel = 12,8

Das Verhältniss von $\psi = 1{,}54$.

Digitized by Google

2.

Der Draht wurde bis zur Rothgluth erhitzt und hierauf in Wasser abgelöscht. Er war hart, doch nicht glashart.

Die Dicke wie vorher.

Widerstand pro Längeneinheit { Stahl = 0,0098 S. E. / Messing = 0,0053 „

Verhältniss der specifischen Widerstände = 1,85

Constanter Strom = 0,135 Am.

Tabelle III.

D =	20	40	60 cm	
V =	13,4, 14,7	15,0, 14,5	14,6, 15,5	Mittel = 14,6

Das Verhältniss von $\psi = 1{,}83$.

Bessemerstahl—Messing.

1.

Weicher Draht in dem Zustande, wie er den Zug verlässt. Stahl- und Messingdraht 0,396 mm dick.

Widerstand pro Längeneinheit { Stahl = 0,0152 S. E. / Messing = 0,0064 „

Verhältniss der specifischen Widerstände = 2,37

Constanter Strom = 0,135 Amp.

Tabelle IV.

D =	20	40	60 cm	
V =	14,8, 13,8	16,1, 16,0	16,3, 15,7	Mittel = 15,4

Das Verhältniss von $\psi = 2{,}70$.

2.

Bessemerstahldraht, glashart.

Dicke wie vorhergehend.

Widerstand pro Längeneinheit { Stahl = 0,0252 S. E. / Messing = 0,0064 „

Verhältniss der specifischen Widerstände = 3,94

Constanter Strom = 0,135 Amp.

Tabelle V.

D =	20	40	60 cm	
V =	15,7, 15,1	16,9, 15,7	18,9, 15,8	Mittel = 16,3

Das Verhältniss von $\psi = 3{,}75$.

Nickel—Messing.

Der Nickeldraht wurde von 0,5 mm auf 0,452 mm ausgezogen und dann untersucht. Der Vergleichsdraht aus Messing hatte ebenfalls diesen Durchmesser.

Widerstand pro Längeneinheit { Nickel = 0,0109 S. E.
Messing = 0,0052 „

Verhältniss der specifischen Widerstände = 2,10

Constanter Strom = 0,135 Amp.

Tabelle VI.

$D =$	20		40		60 cm	
$V =$	8,1,	8,1	8,1,	8,0	7,6, 7,4	Mittel = 7,9

Das Verhältniss von $\psi = 2{,}20$.

Berechnung von μ.

Lord Rayleigh und Stefan (l. c.) haben für den Widerstand w' eines Drahtes gegen schnelle electrische Schwingungen folgende Formel berechnet

$$(1) \qquad w' = w\,\pi\,a\sqrt{\frac{n\,\mu}{\sigma}}.$$

Darin bedeutet w den Widerstand für constante Ströme, a den Radius, σ den specifischen Widerstand, μ die Permeabilität des Drahtes und n die Zahl der Schwingungen pro Secunde. Ueber den Werth von μ bei verschiedenen Eisensorten sind bekanntlich schon viele ausführliche Untersuchungen gemacht worden; μ ist keine constante Grösse, sondern eine Function der magnetischen Kraft und kann für weiches Eisen Werthe annehmen, die zwischen 100 und 3000 liegen. Nur bei den allerschwächsten Feldstärken ist μ constant, wie es die neueren Untersuchungen lehren. Alle bisherigen Messungen von μ beziehen sich auf eine longitudinale Magnetisirung.

Der Verlauf von μ bei circularer oder transversaler Magnetisirung ist mit Ausnahme einer Untersuchung von Herwig über die circulare Magnetisirung von Eisenröhren bisher nicht studirt worden.

Als Grundlage der hier gezogenen Schlüsse wird nun angenommen, dass der Verlauf der Magnetisirung in circulärer Richtung nahezu der nämliche ist, wie in der longitudinalen.

Die Wärmeentwickelung in einem von electrischen Schwingungen durchflossenen Drahte ist proportional dem entsprechen-

Digitized by Google

den Widerstande und hängt also bei magnetisirbaren Drähten von μ ab. Wenn wir nun die Resultate unserer Beobachtungen ansehen, so finden wir, dass der Werth von V für dieselbe Drahtsorte bei allen Werthen von D nahezu gleich ist; die Stärke der inducirten Schwingung und hiermit die Grösse der magnetisirenden Kraft nimmt jedoch mit zunehmendem D sicher ab, was ja die auf Messing bezüglichen Zahlenangaben bestätigen. Zwar ist in einigen Tabellen der Werth von V für $D = 20$ etwas kleiner wie die beiden anderen, doch geht dieser Unterschied kaum über die Beobachtungsfehler hinaus.

Aber auch bei demselben D war die Stärke der inducirten Schwingung manchmal sehr verschieden je nach der Activität der Primärfunken und doch ergab die Beobachtung beinahe immer gleiche Werthe von V.

Allerdings sind bei diesen Versuchen die Grenzen, innerhalb welcher die magnetisirende Kraft schwankt, nicht gross, doch müssten wir auch bei diesen Schwankungen viel grössere Differenzen in den Werthen von V bekommen, wenn sich die Magnetisirung in unserem Falle auf einem Theile der Magnetisirungscurve bewegen würde, welcher steil ansteigt und den rasch veränderlichen Werthen von μ entspricht. Dass wir uns bei unseren Versuchen in einem Gebiete constanter μ bewegen, wird auch durch die absoluten Werthe von μ bekräftigt, welche wir mit Hülfe der Formel (1) aus den vorliegenden Beobachtungen berechnen können. Obige Formel habe ich schon in einer früheren Arbeit nach einer Richtung geprüft und mit der Erfahrung in guter Uebereinstimmung gefunden; aber auch die Versuche von Bjerknes, wovon später die Rede sein wird, sprechen sehr dafür, dass die den Formeln zu Grunde gelegten Annahmen vollkommen zutreffend sind.

Werden zwei gleich dicke Drähte von denselben electrischen Schwingungen durchflossen, so ist das Verhältniss der Wärmeentwickelung

$$V = \frac{w}{w_1}\sqrt{\frac{\mu\,\sigma_1}{\mu_1\,\sigma}}.$$

Setze ich $\mu_1 = 1$ und führe auch für w und w_1 die specifischen Widerstände ein, so ist

$$V = \sqrt{\frac{\mu\,\sigma}{\sigma_1}}.$$

Daraus könnte man sogleich μ berechnen, wenn die beiden Thermoelemente, welche uns ein Maass der Wärmeentwickelung angeben sollen, gleich wirksam, respective empfindlich wären. Um diesen Umstand zu controlliren, wurden die Drähte auch durch einen constanten Strom erwärmt, bei welchem es ja bekannt ist, dass die Wärmeentwickelung proportional dem specifischen Widerstande geschehen muss. In den meisten Fällen stimmt das Verhältniss von ψ mit jenem der specifischen Widerstände nahe überein; in anderen Fällen ist an V eine kleine Correction anzubringen; wir schreiben also

$$q\,V = \sqrt{\frac{\mu\,\sigma}{\sigma_1}}.$$

wo

$$q = \frac{\sigma}{\sigma_1} \cdot \frac{\psi_1}{\psi}$$

ist. Wir haben also

$$\mu = q^2\,V^2\,\frac{\sigma_1}{\sigma}.$$

In die nachfolgende Tabelle sind die beobachteten (V) und die corrigirten Werthe ($q\,V$) des Verhältnisses der Wärmeentwickelung, sowie die absoluten Werthe von μ eingetragen.

Tabelle VII.

Drahtsorte		V	$q\,V$	μ
Eisen weich		12,9	13,5	118
Stahl (Klaviersaite)	weich	12,8	13,1	106
	hart	14,6	14,7	115
Bessemerstahl	weich	15,4	18,5	77
	hart	16,3	17,1	74
Nickel		7,9	7,5	27

Bemerkungen über die Stärke der magnetisirenden Kräfte.

Um eine Schätzung der im Eisendrahte beim Durchgange electrischer Schwingungen erregten magnetisirenden Kräfte zu erhalten, muss man vor allem einen Ueberblick über die während der Oscillationen herrschenden Stromstärkeverhältnisse erlangen. Wir betrachten zu diesem Zwecke die Wärmeentwickelung durch den constanten Strom und durch die Schwingungen. Bedeuten J und i die entsprechenden Strom-

Digitized by Google

stärken in einem bestimmten Zeitmoment, so ist die im Zeitelement dt entwickelte Wärmemenge gegeben durch $Mw J^2 dt$ und $Mw' i^2 dt$, und während des Verlaufes einer ganzen Entladung ist sie

$$= Mw' \int_0^\infty i^2 dt.$$

Man kann annehmen, dass die Schwingungen einer Entladung vollkommen ablaufen, bevor die nächste beginnt. Die Wärmeentwickelung pro Secunde ist N-mal so gross, wenn N Entladungen in der Zeiteinheit auftreten und wenn man annimmt, dass sich die Wärmewirkungen einfach superponiren.

Wir wollen als concretes Beispiel die Daten über den Messingdraht aus Tabelle I nehmen. Da ist $\psi = 37{,}5$ und $\alpha = 94{,}5$ für $D = 20$; also die Wärmeentwickelung durch die Schwingungen ungefähr 2,5 mal so gross, als durch den constanten Strom; doch nehmen wir an, da es sich nur um eine Schätzung handelt, sie wäre gleich, so ist zu setzen

$$w J^2 = N w' \int_0^\infty i^2 dt. \tag{2}$$

Bei der Schätzung der magnetisirenden Kräfte kommen die Maximalstromstärken der Oscillation in Betracht. Wir wollen nun den Verlauf einer Oscillation in der Form einer gedämpften Pendelschwingung annehmen, was ja angenähert richtig sein dürfte. Der erste maximale Ausschlag des Pendels, welches mit einer gewissen Geschwindigkeit die Ruhelage verlässt, repräsentirt uns hier die erste maximale Stromstärke i_m. Wir schreiben daher

$$i = A i_m e^{-\frac{\lambda t}{T}} \sin \frac{\pi t}{T}. \tag{3}$$

wo

$$A = e^{\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arc\,tg} \frac{\pi}{\lambda}} \frac{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}}{\pi^2}$$

λ bedeutet auch hier das logarithmische Decrement und T die Schwingungsdauer. Setzen wir diesen Werth in 2 ein, so ist

$$w J^2 = N w' A^2 i_m^2 \int_0^\infty e^{-\frac{2\lambda t}{T}} \sin \frac{\pi t}{T} dt$$

und daher

$$w J^2 = N w' A^2 i_m^2 \frac{T}{4} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{\pi}{\lambda^2 + \pi^2} \right).$$

Wir können λ^2 gegen π^2 und ebenso $1/\pi$ gegen $1/\lambda$ vernachlässigen und haben also

$$w J^2 = N w' A^2 i_m^2 \frac{T}{4\lambda}.$$

Setzen wir für w' den Werth aus (1) ein, so ist

$$\frac{i_m^2}{J^2} = \frac{1}{\pi a} \sqrt{\frac{n \sigma}{\mu}} \frac{4\lambda}{N A^2}. \tag{4}$$

Je grösser die Dämpfung, desto stärker muss die Oscillation einsetzen, damit dieselbe Wärmewirkung erzeugt wird, wie beim constanten Strom. Für Werthe von λ, welche sich der Null nähern, verliert die Gleichung ihre Richtigkeit; sie entspricht aber dann auch nicht mehr den Bedingungen, unter welchen wir sie aufgestellt haben. Wir machen den Vergleich an dem Messingdrahte; es ist $a = 0{,}0226$ cm, $\sigma = 8000$, $N = 23$, $n = 9 \times 10^7$ (nach einer früheren Bestimmung), $\mu = 1$.

Für die Beurtheilung der Dämpfung der Schwingungen im Secundärinductor muss der Umstand maassgebend sein, dass hier ein Eisendraht eingeschaltet ist; eine theoretische Schätzung von λ aus Selbstinduction und Widerstand des Secundärinductors führt nahe auf den Werth $\lambda = 0{,}03$, welchen wir in unsere Berechnung einführen wollen.

Unter Zugrundelegung obiger Daten ergiebt sich

$$\frac{i_m^2}{J^2} = 58000.$$

Wird ein Draht von einem constanten Strome durchflossen, so ist die circular wirkende magnetisirende Kraft H im Drahte und in einem Abstande a von der Axe desselben nach Kirchhoff[1]):

$$H = \pi u a,$$

wo u die Stromdichtigkeit bedeutei.

Die gleiche Formel wurde später auch von H. Streintz[2]) und Lorentz[3]) aufgestellt. In jedem Punkte tragen zur

1) Kirchhoff, Pogg. Ann., Ergänzungsbd. 5.
2) Streintz, Sitzungsber d. k. Akad. d. Wissensch. 76. 1877.
3) Lorenz, Wied. Ann. 7. p. 1879.

Digitized by Google

zur magnetisirenden Kraft nur diejenigen Stromfäden bei, welche innerhalb des Kreises liegen, auf dessen Peripherie sich der Punkt befindet, und zwar ist die Wirkung so, als wenn alle Stromfäden in der Axe vereinigt wären. Man kann also obige Formel auch so schreiben

$$H = \frac{2\,i}{a}.$$

wo i ganz einfach die Stromstärke innerhalb des Kreises vom Radius a bedeutet. Ist r der Radius des Drahtes, so kann man für einen Punkt der Oberfläche

$$H = \frac{2\,i}{r}$$

setzen. In unserem Falle ist zwar der Strom nicht gleichmässig über den ganzen Querschnitt, wohl aber symmetrisch um die Axe vertheilt, also die Formel noch anwendbar. Dabei ist noch ein Umstand zu berücksichtigen. Die Stömung, welche ohnehin nur in einer dünnen Schicht nahe an der Oberfläche auftritt, besitzt gegen die Tiefe zu eine Phasenverschiebung. Die magnetisirende Kraft der oberen Schichten erfährt also eine Gegenkraft durch die unteren Schichten. Diese Gegenwirkung ist allerdings sehr klein.

Nach den Berechnungen von Stefan (l. c.) ist in einem Eisendrahte unter der Annahme von $\mu = 150$ bei 50×10^6 Schwingungen in der Secunde die Amplitude in einer Tiefe von 0,0058 mm in der Phase um eine halbe Schwingungsdauer gegen die Amplitude an der Oberfläche verzögert. Die Amplitude ist in dieser Tiefe 23 mal kleiner als an der Oberfläche. Es ist bemerkenswerth, dass die Versuche von Bjerknes[1]) mit den Berechnungen Stefan's sehr gut übereinstimmen. Nach Bjerknes verleiht eine aus Kupferdraht aufgetragene Eisenschicht von 0,006 mm dem Drahte ganz den Charakter eines Eisendrahtes.

1) Bjerknes, Wied. Ann. 48. In der betreffenden Tabelle ist für die Dicke der Eisenschicht von 0,0124 mm ein Werth für den Electrometerausschlag eingetragen, der sich von dem für die Schichtdicke von 0,0057 mm nur sehr wenig unterscheidet. Die Beobachtungen von Bjerknes beziehen sich auf Drähte von 0,5 mm Durchmesser.

Digitized by Google

Mit Rücksicht auf diese Umstände ist also die Darstellung der Stromschwankungen durch Gleichung (3) auch nicht ganz correct und es ist zur Bestimmung von i_m nicht ohne Weiteres die Quadratwurzel aus 4 zu ziehen; mit Rücksicht auf die sehr starke Dämpfung der nach der Tiefe verlaufenden Strömung können wir uns jedoch erlauben

$$i_m = J\sqrt{58000} = 240\,J$$

zu nehmen. Nun ist $J = 0{,}135$ Amp., also $i_m = 32$ Amp. Mit dieser Stärke muss die Strömung ihr erstes Maximum erreichen [1]); für diesen Moment und für die Oberfläche ergiebt sich also

$$H = 290 \text{ abs. E.}$$

Diese Zahl giebt allerdings nur den grössten möglichen Werth an; es nimmt H sowohl nach der Tiefe als auch im Verlaufe der Schwingung ab. Wenn man jedoch berücksichtigt, dass μ auch mit abnehmender magnetisirender Kraft einen endlichen Werth beibehält, dann muss man wohl zugeben, dass sich diese extremen Werthe der magnetisirenden Kräfte bemerkbar machen müssten, wenn die Molecüle oder Molecülgruppen im Stande wären, ihrem raschen Wechsel zu folgen. Es liegt nahe anzunehmen, dass die Magnetisirung eines Körpers bei sehr rasch wechselndem Felde überhaupt nicht über jene Grenzen hinausgeht, innerhalb welcher μ constant ist und welche ihr Analogon in den elastischen Deformationen eines Körpers hat. Eine stärkere Magnetisirung über dieses Gebiet hinaus nimmt wahrscheinlich mit zunehmender Wechselzahl rasch ab, wenigstens scheint die Erfahrung dafür zu sprechen.

Beobachtungen in dieser Richtung wären gewiss von Interesse.

Vielleicht würde sich eine solche Untersuchung direct mit Condensatorentladungen führen lassen. Legt man Eisendrähte in eine Rolle und schickt durch diese eine Condensatorentladung, welche oscillatorisch verläuft, so werden die Oscillationen in doppelter Weise durch die Eisendrähte beeinflusst. Erstens wird die Dauer der Oscillation verlängert, da die

1) Man muss dabei bedenken, dass diese hohe Stromstärke nur eine ausserordentlich kurze Zeit anhält.

Digitized by Google

Eisendrähte den Selbstinductionscoefficienten des Entladungskreises erhöhen, und zweitens wird auch die Dämpfung der Schwingungen vermehrt, insofern als in den Eisendrähten infolge der Hysteresis ein Theil der Schwingungsenergie absorbirt wird. [1]) Mit Hülfe des von Hiecke [2]) construirten Apparates kann die Schwingungsdauer einer Entladung ziemlich genau bestimmt werden und man kann dabei auch die Dämpfung messen. Auf diese Weise könnte man einigen Aufschluss über das Verhalten des Eisens bei Schwingungen erhalten, deren Zahl zwischen 500 und 10000 liegt.

1) Die Foucault'schen Ströme müssten eliminirt werden.
2) Hiecke, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. **96.** 1887.

Digitized by Google

8. *Zum Studium des electrischen Resonators;* *von P. Drude.*

(Aus den Götting. Nachr. Nr. 3 1894 für die Annalen umgearbeitet vom Verf.)

(Hierzu Taf. VIII B Fig. 1—13.)

Theoretischer Theil.

Einleitung.

Hertz hat uns in dem electrischen Resonator ein Mittel in die Hand gegeben, durch welches man die Intensität eines electrischen Feldes von sehr hoher Wechselzahl topographisch ausmessen kann. Da ein electrisches Wechselfeld auch stets ein magnetisches Feld von gleicher Wechselzahl hervorruft, so kann man mit Hülfe des Resonators auch magnetische Wechselfelder untersuchen. Zu dem Zwecke müssen die magnetischen Kraftlinien die von dem Resonator umrandete Fläche durchsetzen, oder, was dasselbe besagt, die Drahtleitung des Resonators umschlingen. Man kann in diesem Falle, durch Anwendung rein geometrischer Betrachtungen, Lagen des Resonators angeben, in welchen seine electrische Erregung nur durch die Umschlingung der magnetischen Kraftlinien hervorgerufen wird. Man kann dann sagen, dass der Resonator auf die magnetische Kraft allein reagire, um diese Lagen zu unterscheiden von denjenigen, in welchen eine electrische Erregung des Resonators wahrgenommen wird, ohne dass magnetische Kraftlinien die Resonatorleitung umschlingen. In letzteren Lagen reagirt daher der Resonator allein auf die electrische Kraft. Es mag aber hervorgehoben werden, dass der Ausspruch: „der Resonator reagirt auf die magnetische Kraft", lediglich eine Abkürzung ist, die deshalb zweckmässig ist, weil man durch einen, in der betreffenden Lage gehaltenen Resonator thatsächlich das Verhalten des Mittelwerthes der magnetischen Kraft innerhalb der vom Resonator umrandeten Fläche untersuchen kann, dagegen wird in Wirklichkeit eine electrische Errregung des Resonators, d. h. Potentialschwankungen oder Funkenbildung an seiner Unterbrechungsstelle, oder Bildung

Digitized by Google

von Wechselströmen in seiner Leitung, nur durch electrische Kräfte, welche in der Resonatorleitung existiren, hervorgebracht.

Bei der Untersuchung des electromagnetischen Feldes eines Lecher'schen Drahtsystemes fiel es mir nun auf, dass einige Resonatoren auf die electrische Kraft stets viel schwächer reagirten, als auf die magnetische Kraft, während dieselben Resonatoren einen solchen Unterschied hinsichtlich ihrer Reactionsfähigkeit auf die electrische, bez. magnetische Kraft nicht erkennen liessen, wenn man sie in das electro-magnetische Feld ebener Luftwellen brachte, wie es durch einen Hertz'schen Hohlspiegelerreger hervorzurufen ist. Um Rechenschaft von diesen Erscheinungen zu erhalten, soll die im Folgenden zu entwickelnde Theorie des Resonators dienen. Wie ich in dem zweiten „experimentellen Theil" der Arbeit mittheilen werde, habe ich eine gute Bestätigung dieser Theorie erhalten.

Mit einer Theorie des Resonators haben sich meines Wissens bisher nur Hertz [1]) und H. Poincaré [2]) beschäftigt.

Hertz führt die Theorie nicht soweit durch, um die hier aufgeworfene Frage beantworten zu können. Ausserdem leiden seine Entwickelungen an dem Uebelstand, dass sich nach ihnen an dem Punkte der Resonatorleitung, welcher seiner Unterbrechungsstelle gegenüber liegt, ein Schwingungsknoten der Stromwelle ausbilden müsste, während für die Grundschwingung unzweifelhaft dort ein Schwingungsbanch der Stromwelle liegt.

In den an erster Stelle genannten Vorlesungen ist Poincaré zu einem zweifelhaften Resultat hinsichtlich der Beantwortung der Frage gekommen, ob der Resonator mehr auf die electrische Kraft an dem Orte seiner Unterbrechungsstelle reagire, oder mehr auf diejenige electrische Kraft, welche an dem der Unterbrechungsstelle gegenüber liegenden Punkte der Resonatorleitung besteht.

Hinsichtlich dieser Frage ist Hertz durchaus letzterer Meinung. Für die Berechtigung seiner Ansicht sprechen nicht nur theoretische Gründe, sondern auch einfache, zwingende,

1) H. Hertz, Wied. Ann. **34.** p. 157. 1888.

2) H. Poincaré, Electricität und Optik, deutsch von Jäger und Gumlich. **2.** p. 164. Kap. X. — Les Oscillations électriques, Paris 1894. p. 220 u. ff.

experimentelle Ergebnisse, die ich im II. Theil dieser Arbeit anführen werde.

In den jetzt erschienenen Vorlesungen von Poincaré gelangt dieser Autor ebenfalls zu dem Resultate von Hertz. Diese Vorlesungen sind erst erschienen, nachdem ich vorliegende Arbeit beendet hatte, deren Publication nur durch die Anstellung der Versuche, durch welche ich die Theorie bestätigen wollte, verzögert ist. Meine Darstellung hat manche Berührungspunkte mit der von Poincaré, trotzdem glaubte ich meine beabsichtigte Publication auch des theoretischen Theiles nicht zurückziehen zu sollen, da Poincaré die Theorie nicht bis zur Discussion der hier aufgeworfenen Fragen durchführt, und da ich, wie ich glaube, eine einfachere Ableitung der Ausgangsgleichungen gebe. Ausserdem scheinen mir bei Poincaré die zwei springenden Punkte, deren Erfüllung erst die Theorie des Resonators sehr einfach gestaltet, nicht genügend hervorgehoben bez. genannt zu sein. Ferner bestehen zwischen unserer Darstellung der Grundgleichungen noch einige Differenzen, welche ich unten an den betreffenden Stellen nennen werde.

Grundgleichungen der Theorie.

Kirchhoff[1]) hat nachgewiesen, dass electrische Wellen längs eines Metalldrahtes, welcher in Luft lagert, sich mit der Geschwindigkeit c fortpflanzen müssen, wobei c das Verhältniss einer nach electrostatischem Maass gemessenen Electricitätsmenge zu der nach electromagnetischem Maass gemessenen bezeichnet. Dieses Resultat, welches Kirchhoff allein durch Anknüpfung an die im Drahte selber stattfindenden Vorgänge gewonnen hat, bleibt auch bestehen, wenn man an die Vorgänge im electromagnetischen Felde der Umgebung (Luft) des Drahtes anknüpft, indem man die dort nach der Maxwellschen Theorie bestehenden Gleichungen integrirt.[2]) Aber es gilt jenes Kirchhoff'sche Resultat nur unter zwei Voraussetzungen:

---

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **121.** 1864.

2) Betreffs des ausführlicheren Beweises dieser und der nachfolgenden Behauptungen verweise ich auf Drude, Physik des Aethers auf electromagnetischer Grundlage. Stuttgart 1894. p. 447 u. ff.

Digitized by Google

1. Der galvanische Widerstand der Leitung muss zu vernachlässigen sein gegen $2cL$, wobei L den Coefficienten der Selbstinduction der Längeneinheit des Drahtes bezeichnet. — In diesem Falle treffen nämlich die electrischen Kraftlinien in der Luft senkrecht auf die Drahtoberfläche, sodass die in der Luft stattfindenden Verschiebungsströme, welche allemal eine electrische Ladungswelle des Drahtes begleiten müssen, senkrecht verlaufen zu der Richtung der Leitungsströme im Drahte. Die Selbstinduction desselben berechnet sich daher genau so, als ob nur Leitungsströme im Drahte selbst vorhanden wären, ohne Begleitung von Verschiebungsströmen in der Luft.

2. Die Selbstinduction der Längeneinheit des Drahtes muss gleich sein dem reciproken Werth seiner nach electrostatischem Maass gemessenen Capacität pro Längeneinheit.

Die erste dieser beiden Voraussetzungen ist immer erfüllt, wenn man mit Metallleitungen experimentirt, welche nicht allzu dünn (dünner als Bruchtheile eines mm) und nicht allzu lang (länger als 100 m) sind. Die Voraussetzung ist also bei Benutzung electrischer Resonatoren, selbst wenn sie aus Eisendraht [1]) bestehen sollten, erfüllt, dagegen nicht mehr bei Benutzung langer Telegraphenlinien.

Die zweite der Voraussetzungen gilt nur für gewisse Gestalten der Drahtleitung, z. B. für zwei Paralleldrähte (Lechersches Drahtsystem), in welchen in gegenüberliegenden Punkten entgegen gerichtete Ströme fliessen. Für eine schraubenförmig gewundene Leitung würde diese Voraussetzung nicht mehr zutreffen.

Für ein System von Paralleldrähten vom Radius R und dem gegenseitigen Abstand d hat der Coefficient L der Selbstinduction [2]) der Längeneinheit den Werth

$$L = 2 \log \text{nat} \frac{d}{R}. \tag{1}$$

---

1) Für diesen ist nämlich der galvanische Widerstand bei schnellen Schwingungen sehr hoch, da diese wegen der hohen Magnetisirungsconstante des Eisens sich sehr dicht an die Oberfläche des Eisendrahtes drängen.

2) Genauer genommen ist unter L zu verstehen die Inductionswirkung auf eine Stromfaser in der Oberfläche des Drahtes, da schnelle

Digitized by Google

Da in den meisten Fällen d viel grösser wie R ist, so variirt L nur sehr wenig, wenn das Drahtsystem von einer genauen Parallelität abweicht, d. h. wenn d etwas schwankt. So ist für $R = 1$ mm, $d = 100$ mm, log nat $d/R = 4{,}6$; dagegen für $d = 90$ mm: log nat $d/R = 4{,}5$. L schwankt also etwa nur um 2 Proc., wenn d um 10 Proc. schwankt. Da eine Verringerung der Selbstinduction durch gegenseitige Annäherung der Drähte allemal von einer Vergösserung ihrer Capacität begleitet sein muss, so werden wir daher mit grosser Annäherung die Voraussetzung 2), welche streng für Paralleldrähe gilt, auch auf anders gestaltete Drahtleitungen anwenden können, z. B. auf einen kreisförmigen oder rechteckigen Resonator.

Wir können nun die Grundgleichungen der Theorie leicht aufstellen. Nennt man j die Stromdichte in der Oberflächenschicht des Drahtes, in welcher die Stromschwankungen stattfinden, σ die specifische Leitfähigkeit des Drahtes, so muss nach dem Ohm'schen Gesetze der Quotient $j:\sigma$ gleich der gesammten, pro Längeneinheit des Drahtes in seiner Oberfläche wirkenden electrischen Kraft sein, wobei diese nach electromagnetischem Maasse zu messen ist. Diese Kraft setzt sich im allgemeinen aus vier Theilen zusammen:

1. Aus der Selbstinduction

$$-2\log\frac{d}{R}\cdot\frac{\partial J}{\partial t},$$

falls J die Stromstärke (nach electromagnetischem Maass) an der betrachteten Stelle des Drahtes ist, t die Zeit bedeutet;

2. aus der von der Ladung des Drahtes, d. h. von den, seine Oberfläche schneidenden, electrischen Kraftlinien herrührenden Kraft. Nennt man $\mathfrak{e}$ die electrische Ladung der Längeneinheit des Drahtes (nach electrostatischem Maass gemessen), ferner V das (electrostatisch gemessene) Potential, so ist

$$V = \mathfrak{e}\,.\,2\log\frac{d}{R}\,.$$

weil die reciproke Capacität der Längeneinheit gleich ist dem

---

Stromschwankungen wesentlich nur nahe der Drahtoberfläche verlaufen. Vgl. dazu J. Stefan, Wied. Ann. **41**. p. 421. 1890, und das citirte Buch des Verf., p. 367.

Digitized by Google

Coefficienten L der Selbstinduction (nach Voraussetzung 2). Die electrische Kraft in der Richtung der Axe s des Drahtes (welche sich stetig aus dem Luftraum in das Drahtinnere fortsetzen muss) ist also nach electrostatischem Maass: $-(\partial V/\partial s)$, folglich nach electromagnetischem Maass:

$$-c\frac{\partial V}{\partial s} = -2\log\frac{d}{R}\cdot c\frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial s};$$

3. aus der durch das äussere electrische Feld, in welches man den Resonator hineinbringt, in ihm längs seiner Axenrichtung herrschenden Kraft S;

4. aus einer electrischen Zusatzkraft S', deren Einführung dann nothwendig sein kann, wenn bestimmte Stellen der Resonatorleitung, z. B. ihre Enden, oder ihre Mitte, gewissen Bedingungen für alle Werthe der Zeit unterworfen werden.[1]) Diese Zusatzkraft S' tritt in Analogie mit den mechanischen Zusatz-(Druck-)Kräften, welche bei der Bewegung eines auf vorgeschriebener Fläche oder Bahn beweglichen Punktes auftreten.

Durch Summation der unter 1., 2., 3., 4. aufgeführten Terme erhält man aus dem Ohm'schen Gesetz:

$$(2)\qquad \frac{j}{\sigma} = -2\log\frac{d}{R}\cdot\frac{\partial J}{\partial t} - 2c\log\frac{d}{R}\cdot\frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial s} + S + S'.$$

Weil die, die Ladung $\mathfrak{e}$ veranlassenden electrischen Kraftlinien nur durch einen Austritt der electrischen Stromlinien aus dem Drahte erzeugt sein können, d. h. durch eine Aenderung der Stromstärke längs der Axe s des Drahtes, so besteht die leicht abzuleitende Beziehung:

$$(3)\qquad \frac{\partial J}{\partial s} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial t}.$$

Dabei ist J positiv gerechnet in der positiven Richtung von s. Der Factor $1/c$ tritt in der Gleichung (3) auf, weil J electromagnetisch, $\mathfrak{e}$ electrostatisch gemessen ist.

Wie nun auf p. 724 gesagt ist, hat der galvanische Widerstand des Resonators keinen Einfluss auf die Fortpflanzungs-Geschwindigkeit der längs des Resonators gleitenden electrischen Wellen, und daher auch keinen Einfluss auf die Perioden seiner

1) Diese Zusatzkraft fehlt bei Poincaré.

Eigenschwingungen. Für Bestimmung der letzteren ist also σ in Gleichung (2) gleich ∞ zu setzen.

Die Endlichkeit von σ bewirkt nur eine gewisse Dämpfung der Wellen. Ferner bewirkt sie, dass die Strömung J im Resonator einer äusseren, periodisch ungedämpft wirkenden Kraft S allemal nur bis zu einem endlichen Grade folgt, während J beliebig gross werden würde, falls die Leitfähigkeit σ unendlich gross wäre, und falls S mit der Dauer einer Eigenschwingung des Resonators zusammenfiele. Dieses Resultat entsteht analytisch dadurch, dass in diesem Falle J ein mit t proportionales Glied enthält. Nennt man den Proportionalitätsfactor C, so richtet sich in Wirklichkeit, wo J wegen der endlichen Leitfähigkeit σ stets endlich bleibt, die Stärke des Ansprechens des Resonators offenbar nach diesem Factor C und seiner Leitfähigkeit σ. Bei Benutzung ein und desselben Resonators kann man die Stärke seines Ansprechens in verschiedenen Lagen aber allein aus dem Factor C beurtheilen, denn da der galvanische Widerstand des Resonators (bei Anwendung constanter Wechselzahlen) constant bleibt, so muss die Stärke seines Ansprechens in derselben Stufenfolge variiren, wie jener Factor C, der streng genommen das Ansprechen des Resonators nur für unendliche Leitfähigkeit desselben ausdrückt.

Für die, uns hier zunächst interessirenden Fragen[1]) können wir daher σ gleich ∞ annehmen.[2]) Durch Elimination von e gewinnt man dann aus (2) und (3):

$$\frac{\partial^2 J}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 J}{\partial s^2} + \frac{1}{2 \log \frac{d}{R}} \left(\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S'}{\partial t} \right). \tag{4}$$

Hierin bezeichnet d den mittleren Abstand derjenigen Punkte der Resonatorleitung von einander, in welchen zu jedem Zeitmoment entgegengerichtete Stromstärken fliessen. Auf die Kenntniss dieser Grösse, sowie überhaupt des Factors $\log d/R$,

1) Die Dämpfung der Resonatorschwingungen soll weiter unten behandelt werden.

2) Es geschieht dies nur aus Bequemlichkeitsrücksichten. Die Rechnungen wären auch mit endlichem σ durchführbar. Es erfordert dies aber eine complicirte Untersuchung über das Verhältniss zwischen j und i in Gleichung (2), da j nicht gleich $i:q$ ist, falls q den Drahtquerschnitt bezeichnet.

Digitized by Google

kommt es hier nicht an, da dieser bei Anwendung derselben Leitung immer derselbe bleibt. Jener Factor hat nur insofern Interesse, weil aus der Gleichung (4) hervorgeht, dass der Einfluss der äusseren Kraft S um so grösser ist, d. h. der Resonator um so besser anspricht, je kleiner $d:R$, d. h. *je dicker die Resonatorleitung ist*, wenn man die Gestaltung des Resonators, also die Grösse d, unveränderlich annimmt.

Dass ein dicker Resonator besser ansprechen muss, als ein dünner, ergiebt sich auch schon daraus, dass für ersteren der galvanische Widerstand und daher auch die Dämpfung der Wellen geringer ist, als für letzteren. Diese Betrachtungen lehren also, dass aus *zwei* Gründen eine dicke Resonatorleitung zweckmässig ist. Der hier aus der Gleichung (4) abgeleitete Grund tritt in Analogie mit der Erscheinung in der Mechanik, dass ein leichtes schwingungsfähiges System, welches eine geringe Masse (Trägheit) besitzt, empfindlicher auf eine äussere Kraft reagirt, als ein schweres.

Wir wollen nun annehmen, der Resonator bestehe aus einem zusammenhängenden Drahte der Länge l', dessen Enden nahe zusammengebogen sind, sodass zwischen ihnen eine kurze „Unterbrechungsstelle" besteht. Wenn die Enden einer Drahtleitung keine Capacität besitzen (wenn sie in unendlich feine Spitzen auslaufen), so muss die Stromstärke J an den Enden dauernd gleich Null sein, d. h. die Enden sind Knotenpunkte der Stromwelle. Für die Grundschwingung ist daher die Länge l' der Leitung gleich einer halben Wellenlänge, und die Dauer dieser Eigenschwingung ist $T = 2l' : c$. — In Wirklichkeit besitzen aber stets die Enden der Resonatorleitung eine endliche Capacität, sodass die halbe Wellenlänge der Grundschwingung grösser als l' ist. Wir können aber die endliche Capacität der Enden der Resonatorleitung dadurch ersetzen, dass wir gewisse Zusatzstücke an die Drahtenden angesetzt denken, welche ohne Capacität endigen, sodass die Länge l dieser gedachten Resonatorleitung grösser ist, als die Länge l' der wirklichen Leitung. l ist dann genau gleich einer halben Wellenlänge.

Die Differenz $l - l'$, d. h. die Länge der Zusatzdrahtstücke, ist aus der Capacität der Resonatorenenden zu berechnen. Wir brauchen uns aber zunächst um diese Beziehung nicht

Digitized by Google

zu kümmern. Wir setzen jetzt also nur voraus, dass der Resonator die Länge l besitze, und dass an seinen Enden Knotenpunkte der Stromwellen liegen.

Wie die Gleichung (3) lehrt, ist ein Knoten der Stromwelle ein Bauch der Ladungswelle. Die Enden der Resonatorleitung besitzen also erhebliche Potentialdifferenzen. Diese können sich eventuell bis zu einem Funkendurchbruch der Unterbrechungsstelle steigern. In diesem Momente steht die Resonatorleitung unter wesentlich anderen Bedingungen, da der Funke eine leitende Verbindung zwischen den Resonatorenden herstellt. Die Grundschwingung des Resonators wird dadurch doppelt so schnell, die Resonanz mit der äusseren Kraft hört deshalb auf, das Funkenspiel muss daher ebenfalls sehr schnell wieder erlöschen, um für eine kurze Zeit von neuem wieder einzusetzen, wenn die Potentialschwankung an der Unterbrechungsstelle genügend hoch geworden ist. — Wenn wir also im Folgenden einen Schwingungsknoten an den Enden der Resonatorleitung annehmen, so gilt dieses nicht für die allerdings stets sehr kurzen (oder auch durch Vergrösserung der Unterbrechungsstelle ganz zu vermeidenden) Zeitmomente, in welchen ein Secundärfunken besteht.

Man kann jede beliebige äussere Kraft S in Form der Fourier'schen Reihe darstellen:

$$S = a_1 \sin \frac{\pi s}{l} + a_2 \sin \frac{2\pi s}{l} + a_3 \sin \frac{3\pi s}{l} + \ldots, \tag{5}$$

wobei ist

$$a_n = \frac{2}{l} \int_0^l S \sin \frac{n\pi s}{l} \, ds. \tag{6}$$

In eine ähnliche Reihenentwickelung lässt sich die Stromstärke J im Resonator bringen, und zwar gilt diese Darstellung von J auch noch an den Enden der Leitung selbst, d. h. für $s = 0$ und $s = l$, weil dort J verschwinden muss. Falls äussere Kräfte fehlen, würde das Integral der Gleichung (4) daher sein:

$$J = b_1 e^{i\frac{t}{\tau}} \sin \frac{\pi s}{l} + b_2 e^{2i\frac{t}{\tau}} \sin \frac{2\pi s}{l} + b_3 e^{3i\frac{t}{\tau}} \sin \frac{3\pi s}{l} + \ldots, \tag{7}$$

wobei sein muss

$$\frac{1}{\tau} = \frac{c\pi}{l}. \tag{8}$$

Digitized by Google

i bedeutet die imaginäre Einheit. Setzt man daher

$$T = 2\pi\tau = 2l : c, \tag{9}$$

so bedeutet T die Dauer der langsamsten Eigenschwingung (Grundschwingung) des Resonators.

Ist eine äussere Kraft S vorhanden, und ist dieselbe eine ungedämpfte periodische Function nach der Zeit von der Periode T', so enthalten in (5) sowohl S wie die Coefficienten a_n den gemeinsamen Factor $e^{i(t/\tau')}$, wobei $\tau' = T' : 2\pi$ ist.

Wir wollen daher setzen:

$$S = f(s)\, e^{i\frac{t}{\tau'}} = e^{i\frac{t}{\tau'}} \left\{ a_1 \sin\frac{\pi s}{l} + a_2 \sin\frac{2\pi s}{l} + \ldots \right\}, \tag{10}$$

wobei ist

$$a_n = \frac{2}{l}\int_0^l f(s) \sin\frac{n\pi s}{l}\, ds. \tag{11}$$

Die Function $f(s)$ und daher auch die Coefficienten a_n enthalten die Zeit nicht mehr.

Das allgemeine Integral von (4) wird daher, wenn wir zunächst eine Zusatzkraft S' nicht einführen:

$$\left\{ \begin{array}{l} J = b_1\, e^{i\frac{t}{\tau}} \sin\frac{\pi s}{l} + b_2\, e^{2i\frac{t}{\tau}} \sin\frac{2\pi s}{l} + \ldots \\ \\ \quad + i\,.\,e^{i\frac{t}{\tau'}} \left(d_1 \sin\frac{\pi s}{l} + d_2 \sin\frac{2\pi s}{l} + \ldots \right), \end{array} \right. \tag{12}$$

wobei mit Benutzung der Relation (8), sein muss:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{1}{\tau^2} - \frac{1}{\tau'^2}\right) d_1 = a_1 : 2\tau' \log d/R, \\ \left(\frac{4}{\tau^2} - \frac{1}{\tau'^2}\right) d_2 = a_2 : 2\tau' \log d/R, \\ \left(\frac{9}{\tau^2} - \frac{1}{\tau'^2}\right) d_3 = a_3 : 2\tau' \log d/R \quad \text{etc.} \end{array} \right. \tag{13}$$

Eine Zusatzkraft S' ist thatsächlich nicht weiter einzuführen, wenn die Resonatorleitung, überall isolirt, in Luft lagert, da in dem Integral (12) alle Nebenbedingungen des Problems erfüllt sind, dass nämlich $J = 0$ ist für $s = 0$ und $s = l$.

Wenn dagegen, wie es bei manchen Versuchsanordnungen zweckmässig ist [1]), die Mitte der Resonatorleitung, d. h. der Punkt $s = l/2$, mit der Erde leitend verbunden wird, so ist dort dauernd das Potential V gleich Null. Es liegt also bei $s = l/2$ ein Knoten der Ladungswelle, d. h. ein Bauch der Stromwelle, da nach (3) $\partial J/\partial s = 0$ sein muss. Es verschwinden folglich in (12) die Coefficienten b_n mit gradem Index n; ferner besteht eine Zusatzkraft S', deren Effect der ist, dass sie die Coefficienten d_n mit gradem Index n in (12) annullirt, während sie die Coefficienten d_n mit ungradem Index n unverändert lässt. Letzteres ist deshalb nothwendig, weil sonst die Zusatzkraft S' zur Bildung des Stromes J Arbeit leisten würde, was nicht stattfinden darf.

Wenn man die äussere Kraft S kennt, d. h. die Function $f(s)$, so sind nach (11) die Coefficienten a_n zu berechnen, und daher nach (13) die Coefficienten d_n, d. h. der erzwungene Schwingungszustand im Resonator. Ist $\tau' < \tau$, d. h. erfolgt die erzwungene Schwingung langsamer als die Grundschwingung des Resonators, so sind nach (13) alle Coefficienten d von demselben Vorzeichen, wie die Coefficienten a. Da die erzwungene Schwingung von J nach (12) den Factor i enthält, der eine Phasenbeschleunigung um 90° ausdrückt, *so liegt also die erzwungene Stromwelle um 90° an Phase voran vor der äusseren electrischen Kraft, wenn deren Periode langsamer erfolgt, als es der Resonanz entspricht.*

Nach den Gleichungen (13) ist das Verhältniss $d_n : a_n$ um so kleiner, je grösser n ist. Die einfachste Schwingungsform des Resonators, bei welcher sich nur zwei Knoten (an seinen Enden) ausbilden, wird daher am kräftigsten durch die erzwungene Kraft erregt. Für diese einfachste Schwingung ist nach (13) und (11):

$$d_1 = p \cdot \int_0^l f(s) \sin \frac{\pi s}{l} \, ds, \tag{14}$$

wobei p einen positiven Werth bezeichnet. Das Integral in (14) lehrt, dass der äusseren electrischen Kraft $f(s)$ hinsichtlich

1) Vgl. P. Drude, Wied. Ann. **52.** p, 499. 1894.

ihres Einflusses auf die erzwungene Schwingung ein Gewicht proportional zu $\sin \pi s/l$ beizulegen ist. Dieses Gewicht ist daher am grössten in der Mitte der Resonatorleitung (für $s = l/2$), und verschwindet an den Enden derselben. *Der Resonator reagirt daher vorzugsweise auf die electrische Kraft an der Mitte seiner Leitung, dagegen gar nicht* (oder nur kaum merklich, weil l' nicht genau identisch mit l ist) *auf die electrische Kraft am Orte seiner Unterbrechungsstelle.*

Hinsichtlich der Phase der Stromwelle werden die Resultate etwas complicirter, wenn $\tau' < \tau$ wird. Man gewinnt aus (13) und (12) unmittelbar den Satz, *dass die erzwungene Stromwelle um 90° an Phase zurückliegt hinter der äusseren electrischen Kraft, wenn deren Periode schneller ist als selbst die der Oberschwingungen des Resonators.*

Wenn dagegen die Periode der äusseren Kraft zwischen der Grundschwingung und einer Oberschwingung liegt, so können die Phasen der Stromwellen in den verschiedenen Schwingungsformen nach der Knotenzahl verschieden sein. Diejenige Schwingungsform wird am kräftigsten angeregt, deren Eigenschwingsdauer am nächsten zusammenfällt mit der Periode der äusseren Kraft.

Ist dieses Zusammenfallen ein genaues, d. h. ist $\tau' = \tau : n$, wobei n eine ganze Zahl ist, so würde nach (13) d_n unendlich gross werden. In diesem Falle ist daher J in der Gestalt des Integrals (12) nicht brauchbar[1]); vielmehr ist dann:

$$(15)\quad \begin{cases} J = C.t.e^{i\frac{t}{\tau'}} \sin\frac{n\pi s}{l} + b_1 e^{i\frac{t}{\tau}} \sin\frac{\pi s}{l} + b_2 e^{2i\frac{t}{\tau}} \sin\frac{2\pi s}{l} + \ldots \\ \quad + i e^{i\frac{t}{\tau}} \mathrm{d}_1 \sin\frac{\pi s}{l} + d_2 \sin\frac{2\pi s}{l} + \ldots\Big). \end{cases}$$

Bei den Coefficienten b_1, $b_2 \ldots d_1$, $d_2 \ldots$ kommt die Ordnungszahl n nicht vor. C bestimmt sich aus 4) zu:

$$(16)\qquad C = a_n : 4 \log d/R\,.$$

Wie aus (15) hervorgeht, *hat die mit der äusseren Kraft S in Resonanz stehende Stromschwingung dieselbe Phase, wie jene äussere Kraft.*

---

1) Poincaré verwendet stets ein Integral von J in der Gestalt der Formel (7).

Digitized by Google

Findet speciell Resonanz mit der Grundschwingung des Resonators statt, wie es bei den Experimenten meistens realisirt wird, so ist $n = 1$ zu setzen. Der Resonator wird daher um so lebhafter ansprechen, je grösser der Coefficieut a_1, d. h. nach (11), je grösser ist

$$C' = \int_0^l f(s) \sin \frac{\pi s}{l} \, ds . \tag{17}$$

Dieses Resultat, welches abgeleitet ist mit Vernachlässigung des galvanischen Widerstandes der Resonatorleitung und unter der Annahme einer ungedämpften äusseren Kraft S, wird nach den Ueberlegungen der p. 727 bestehen bleiben, auch wenn, der Wirklichkeit entsprechend, die Resonatorleitung einen endlichen Widerstand besitzt, und die electrischen Schwingungen des äusseren Feldes an Intensität mit der Zeit einbüssen.

Wie die Discussion des Integrals C' auf voriger Seite ergab, *muss also auch bei wirklicher Resonanz* (mit der Grundschwingung) *der Resonator wesentlich auf die electrische Kraft an der Mitte seiner Leitung reagiren*, wie Hertz gleichfalls geschlossen hat (vgl. oben p. 722).

Bisher ist die äussere Kraft S nach (10) in der Form vorausgesetzt:

$$S = f(s) e^{i \frac{t}{\tau'}} = f(s) \left(\cos \frac{t}{\tau'} + i \sin \frac{t}{\tau'} \right).$$

Es ergiebt sich ohne Schwierigkeit, dass, wenn S die Form besitzt:

$$S = f_1(s) \cos \frac{t}{\tau'} + f_2(s) \sin \frac{t}{\tau'} , \tag{18}$$

dann das von der Resonanz mit der Grundschwingung beeinflusste Glied der Stromstärke die Form besitzt

$$J = t \sin \frac{\pi s}{l} \left(C_1 \cos \frac{t}{\tau'} + C_2 \sin \frac{t}{\tau'} \right), \tag{19}$$

wobei ist

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1 \,.\, 2\,l \,.\, \log d / R = \int_0^l f_1(s) \,.\, \sin \frac{\pi s}{l} \, ds , \\ \\ C_2 \,.\, 2\,l \,.\, \log d / R = \int_0^l f_2(s) \,.\, \sin \frac{\pi s}{l} \, ds , \end{array} \right. \tag{20}$$

Digitized by Google

Nennen wir die Integrale der rechten Seite von (20) C_1' und C_2', so hängt also die Amplitude der Resonatorschwingung ab von dem Werthe

$$A = \sqrt{C_1'^2 + C_2'^2}. \tag{21}$$

Wenn man die äussere Kraft S als Function des Ortes kennt, so kann man daher A berechnen und die gestellte Aufgabe ist gelöst.

Der Resonator im electromagnetischen Felde ebener Wellen.

Ist die Fortpflanzungsrichtung der Wellen die positive z-Axe, die Wellenlänge λ, so ist die electrische Kraft, welche senkrecht gegen die z-Axe gerichtet sein muss.

$$X = M \sin\left(\frac{t}{\tau'} - 2\pi\frac{x}{\lambda}\right). \tag{22}$$

Hierbei ist $\lambda = c\,T' = 2\pi c\,\tau'$.

In diesem Ansatz ist der Satz, dass das Integral der electrischen Kraft über eine geschlossene Curve gleich ist der Aenderungsgeschwindigkeit der von der Curve umschlungenen magnetischen Kraftlinien, schon enthalten. Wir haben daher die äussere Kraft S, welche auf den Resonator wirkt, nur durch die Kraft X hervorgebracht anzusehen.

Streng genommen wird nun der Resonator, wenn er in das electromagnetische Feld der ebenen Wellen gebracht wird, eine Störung desselben veranlassen, sodass die Wellen in unmittelbarer Nähe des Resonators nicht mehr eben bleiben. Der Resonator zieht nämlich, wie jeder metallische Körper, die electrischen Kraftlinien seiner Umgebung in sich hinein- gerade wie ein Eisenstab die magnetischen Kraftlinien in sich concentrirt. Diese Concentration der electrischen Kraftlinien kann aber nicht sehr erheblich sein, wenn die Resonatorleitung in Richtung der electrischen Kraftlinien sich nur um Bruchtheile einer Wellenlänge erstreckt. Dies ist aber stets der Fall, denn die ganze Länge l' der Leitung ist kleiner als eine halbe Wellenlänge; und der Resonator kann sich linear um höchstens $^1/_2\,l'$ erstrecken. Diese lineare Erstreckung ist also stets kleiner als $^1/_4\,\lambda$, ja sogar kleiner als $^1/_8\,\lambda$, falls der Resonator von quadratischer Form ist.

Wir machen daher für S den näherungsweise richtigen

Digitized by Google

Ansatz, dass das electromagnetische Feld durch die Anwesenheit des Resonators nicht gestört ist; es ist dann zu setzen:

$$(23) \qquad S = X\cos p = M\cos p\left(\sin\frac{t}{t'}\cos 2\pi\frac{x}{\lambda} - \cos\frac{t}{t'}\sin 2\pi\frac{x}{\lambda}\right),$$

wobei p den Winkel bezeichnet, welchen die positive Richtung der Kraft X mit der positiven Richtung s der Resonatorleitung einschliesst.

Es ist daher jetzt nach (18):

$$(24) \qquad f_1(s) = -M\cos p\,.\sin 2\pi\frac{s}{\lambda}, \quad f_2(s) = M\cos p\cos 2\pi\frac{s}{\lambda},$$

und nach (21) hängt die Amplitude der Resonatorschwingung ab von

$$A = \sqrt{C_1''^2 + C_2''^2}$$

wobei ist:

$$(25) \qquad \begin{cases} C_1' = \int_0^{1/2\lambda}\cos p\,.\sin 2\pi\frac{x}{\lambda}\sin\frac{2\pi s}{\lambda}\,ds, \\ C_2' = \int_0^{1/2\lambda}\cos p\,.\cos 2\pi\frac{x}{\lambda}\sin\frac{2\pi s}{\lambda}\,ds. \end{cases}$$

Für l ist dabei $^1/_2\,\lambda$ geschrieben.

Es lässt sich leicht analytisch beweisen, dass die Amplitude A bei Parallelverschiebung des Resonators ungeändert bleibt, wie es ja auch nach Symmetriegründen selbstverständlich ist. Denn bei Parallelverschiebung des Resonators ändern sich alle Werthe z in (25) um dieselbe Grösse δ. Es ist daher

$$(26) \qquad C_1'' = \int\cos p\,.\sin 2\pi\frac{x+\delta}{\lambda}\cdot\sin\frac{2\pi s}{\lambda}\,ds = C_1'\cos\frac{2\pi\delta}{\lambda} + C_2'\sin\frac{2\pi\delta}{\lambda}.$$

Analog ist

$$(27) \qquad C_2'' = C_2'\cos\frac{2\pi\delta}{\lambda} - C_1'\sin\frac{2\pi\delta}{\lambda}.$$

Hieraus folgt

$$(28) \qquad C_1''^2 + C_2''^2 = C_1'^2 + C_2'^2 = A^2,$$

d. h. die Amplitude A der Resonatorschwingung ist von der Verschiebung δ unabhängig.

Die bisherigen Formeln gelten für fortschreitende Wellen.

Kommen durch Interferenz zweier, nach der $+z$ und $-z$ Richtung fortgepflanzter Wellen stehende Wellen zu Stande,

so ist anstatt (22) bei passender Wahl des Nullpunktes der z-Coordinaten zu setzen:

$$X = M \sin 2\pi \frac{z}{\lambda} \cos \frac{t}{t'}. \tag{29}$$

Es verschwindet also $f_2(s)$ und daher auch C_2'. Nach (21) ist die Amplitude der Resonatorschwingung $A' = C_1'$. Verschiebt man den Nullpunkt der z-Coordinaten um δ, so nimmt C_1' den Werth C_1'' nach Formel (26) an. Diese lässt sich stets umgestalten in:

$$C_1'' = C_1' \cos \frac{2\pi\delta}{\lambda} + C_2' \sin \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \sqrt{C_1'^2 + C_2'^2} \sin \frac{2\pi\delta'}{\lambda},$$

wobei δ' leicht zu berechnen ist.

Bezeichnet man daher die z-Coordinate eines beliebig gewählten festen Punktes der Resonatorleitung mit z', so lässt sich durch passende Wahl des Coordinatenanfangspunktes, die allerdings bei verschiedenen Orientirungen des Resonators eine verschiedene sein kann, stets erreichen, *dass die Amplitude A' der Resonatorschwingung bei stehenden Wellen sich in der Form darstellt:*

$$A' = A \sin 2\pi \frac{z'}{\lambda}, \tag{30}$$

wobei A die Amplitude der Resonatorschwingung bezeichnet, welche der Resonator bei derselben Orientirung durch Wellen erhalten würde, die nur nach einerlei Richtung fortschreiten.

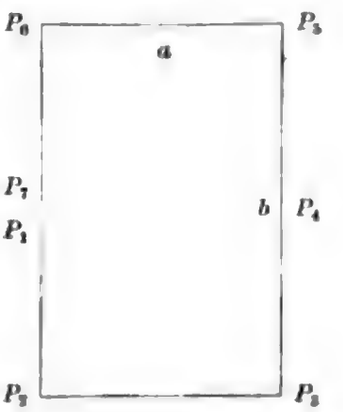
Bei Parallelverschiebung des Resonators in jeder beliebigen Lage ergeben sich daher Nullpunkte und Maximalpunkte seiner Schwingung, deren gegenseitiger Abstand $^1/_4 \lambda$ ist. Wenn das äussere electromagnetische Feld von gedämpften Wellen hervorgebracht wird, so ergeben sich anstatt strenger Nullpunkte im allgemeinen nur Minimalpunkte.

Nach der Formel (30) ergiebt die an stehende Wellen angeknüpfte Rechnung zugleich die Resultate für fortschreitende Wellen.

Rechteckiger Resonator.

Der Resonator soll ein Rechteck von den Seitenlängen a, b umgrenzen. Die Unterbrechungsstelle befinde sich in der Mitte einer Seite b (vgl. Figur). Der Resonator soll nur in diejenigen Lagen gebracht werden, in welchen seine Seiten ent-

weder parallel oder senkrecht zur electrischen Kraft X verlaufen. In den Formeln (25) ist daher $\cos p$ entweder Null oder ± 1. In letzterem Falle hat z einen constanten Werth, es ist daher $\sin 2\pi z/\lambda$, bez. $\cos 2\pi z/\lambda$ vor die Integralzeichen zu setzen. Es handelt sich dann also um Auswerthung der Integrale



$$F = \int \sin \frac{2\pi s}{\lambda}\, ds \tag{31}$$

über die einzelnen Seiten der Resonatorleitung. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Werth $s=0$ an der Resonatorleitung gar nicht vorkommt. Die Werthe von s, welche den verschiedenen Pnnkten P der Resonatorleitung zukommen, sind:

$$\begin{aligned}
&P_4 && s = \tfrac{1}{4}\lambda,\\
&P_3,\ P_5 && s = \tfrac{1}{4}\lambda \pm \tfrac{1}{2}b,\\
&P_2,\ P_6 && s = \tfrac{1}{4}\lambda \pm (\tfrac{1}{2}b + a),\\
&P_1,\ P_7 && s = \tfrac{1}{4}\lambda \pm (b + a);
\end{aligned}$$

$b+a$ ist wegen der Capacität der Unterbrechungsstelle kleiner als $\frac{1}{4}\lambda$.

Bezeichnet man den Werth des Integrals F nach (31) zwischen den verschiedenen Punkten P der Resonatorleitung durch entsprechende Indices, z. B.

$$\int_{P_1}^{P_2} \sin \frac{2\pi s}{\lambda}\, ds = F_{12},$$

so wird

$$\left\{\begin{aligned}
F_{35} &= \frac{\lambda}{\pi} \cdot \sin \frac{\pi b}{\lambda},\\
F_{23} = F_{56} &= \frac{\lambda}{\pi} \cdot \sin \frac{\pi a}{\lambda} \cos \pi \frac{a+b}{\lambda},\\
F_{12} = F_{67} &= \frac{\lambda}{\pi} \cdot \sin \frac{\pi b}{2\lambda} \cos \pi \frac{4a+3b}{2\lambda}.
\end{aligned}\right. \tag{32}$$

Die auf der rechten Seite dieser Gleichungen auftretenden Producte trigonometrischer Functionen sollen abkürzend durch F_1, F_2, F_3 bezeichnet werden.

Nach der Bemerkung der p. 736 knüpfen wir die Rechnung nur an stehende Wellen an. Experimentell werden dieselben

realisirt, wenn man einem Hertz'schen Hohlspiegelerreger eine ebene Metallwand gegenüberstellt. Rechnet man die z-Coordinaten von ihr aus nach dem Erreger zu, so ist die äussere electrische Kraft:

$$X = M \cos \frac{t}{t'} \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} .$$

Wir unterscheiden je nach der Lage des Resonators drei Hauptfälle, in welchen derselbe anspricht:

1. *Der Resonator reagirt auf die electrische Kraft.* Alle Punkte seiner Leitung haben dieselbe z-Coordinate (wir wollen sie z' nennen), die Seite b liegt parallel der electrischen Kraft X. In den Formeln (25) ist $\cos p = 1$ zwischen P_3 und P_5, $\cos p = -1$ zwischen P_6 und P_2; dagegen ist $\cos p = 0$ zwischen P_2 und P_3, P_5 und P_6. Es wird daher nach (25) und (32) die Amplitude A'_e der Resonatorschwingung, wenn man den stets auftretenden Factor λ/π fortlässt:

$$A'_e = \sin 2\pi \frac{z'}{\lambda} (F_1 - 2F_3),$$

oder

$$(33) \quad A'_e = \sin 2\pi \frac{z'}{\lambda} \cdot 4 \sin \frac{\pi b}{2\lambda} \sin \frac{\pi}{\lambda} (a + \tfrac{1}{2} b) \sin \frac{\pi}{\lambda} (a + b).$$

2. *Der Resonator reagirt auf die magnetische Kraft.* Die z-Coordinate des Mittelpunktes des von der Resonatorleitung umgrenzten Rechteckes soll z' genannt werden. Dieses Rechteck steht senkrecht zur reflectirenden Metallwand, die Seiten der Länge a sind derselben parallel. Für die der Metallwand zunächst liegende Seite haben die z-Coordinaten den Werth $z' - b/2$, ferner kann $\cos p = -1$ gesetzt werden. Für die gegenüberliegende Seite des Rechteckes ist dann $\cos p = +1$ zu setzen, $z = z' + b/2$. Für die Seiten der Länge b ist $\cos p = 0$.

Es wird daher nach (25) und (32) die Amplitude A'_M der Resonatorschwingung (der Factor λ/π ist fortgelassen):

$$(34) \quad \begin{cases} A'_M = \left\{ \sin 2\pi \frac{z' + \frac{1}{2} b}{\lambda} - \sin 2\pi \frac{z' - \frac{1}{2} b}{\lambda} \right\} F_2, \\ A'_M = \cos 2\pi \frac{z'}{\lambda} \cdot 2 \sin \frac{\pi b}{\lambda} \sin \frac{\pi a}{\lambda} \cos \frac{\pi}{\lambda} (a + b). \end{cases}$$

3. *Der Resonator reagirt auf die electrische Kraft und auf die magnetische Kraft.* Wir wollen annehmen, dass das vom Resonator umgrenzte Rechteck senkrecht zur reflectirenden Metallwand gerichtet sein soll und dass die Seiten der Länge b derselben parallel seien. z' bezeichnet die z-Coordinate des Mittelpunktes des Rechteckes. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Unterbrechungsstelle des Resonators der Metallwand zu- oder abgewandt ist.

a) *Die Unterbrechungsstelle ist der Metallwand zugewandt.* Es ist $\cos p = 0$ zwischen P_2 und P_3, P_5 und P_6, $\cos p = +1$ zwischen P_3 und P_5, $\cos p = -1$ zwischen P_2 und P_6. Für letztere Strecke ist $z = z' - a/2$, dagegen ist $z = z' + a/2$ zwischen P_3 und P_5.

Es wird daher nach (25) und (32) die Amplitude A'_{e+M} der Resonatorschwingung (der Factor λ/π ist fortgelassen):

$$(35)\quad \left\{\begin{aligned} A'_{e+M} &= \sin 2\pi \frac{z' + \frac{1}{2}a}{\lambda} \cdot F_1 - \sin 2\pi \frac{z' - \frac{1}{2}a}{\lambda} \cdot 2F_3, \\ &= \sin 2\pi \frac{z'}{\lambda} \cos \frac{\pi a}{\lambda} (F_1 - 2F_3) + \cos 2\pi \frac{z'}{\lambda} \sin \frac{\pi a}{\lambda} (F_1 + 2F_3) \\ &= 4 \sin \frac{\pi b}{2\lambda} \left\{ \sin 2\pi \frac{z'}{\lambda} \cos \frac{\pi a}{\lambda} \sin \frac{\pi}{\lambda}(a + \tfrac{1}{2}b) \sin \frac{\pi}{\lambda}(a+b) \right. \\ &\left. + \cos 2\pi \frac{z'}{\lambda} \sin \frac{\pi a}{\lambda} \cos \frac{\pi}{\lambda}(a + \tfrac{1}{2}b) \cos \frac{\pi}{\lambda}(a+b) \right\}. \end{aligned}\right.$$

b) *Die Unterbrechungsstelle ist von der Metallwand abgewandt.* Es folgt ohne weiteres:

$$(36)\quad \left\{\begin{aligned} A'_{e+M} &= \sin 2\pi \frac{z' - \frac{1}{2}a}{\lambda} F_1 - \sin 2\pi \frac{z' + \frac{1}{2}a}{\lambda} 2F_3 \\ &= 4 \sin \frac{\pi b}{2\lambda} \left\{ \sin 2\pi \frac{z'}{\lambda} \cos \frac{\pi a}{\lambda} \sin \frac{\pi}{\lambda}(a + \tfrac{1}{2}b) \sin \frac{\pi}{\lambda}(a+b) \right. \\ &\left. - \cos 2\pi \frac{z'}{\lambda} \sin \frac{\pi a}{\lambda} \cos \frac{\pi}{\lambda}(a + \tfrac{1}{2}b) \cos \frac{\pi}{\lambda}(a+b) \right\}. \end{aligned}\right.$$

Die Formeln (33), (34), (35), (36) lehren, dass der Resonator für A'_e eine maximale Wirkung besitzt, wenn er für A'_M keine Wirkung zeigt, nämlich bei $z' = \frac{1}{4}\lambda$, $\frac{3}{4}\lambda$ etc. Analog liegen auch die für die Lage 3a) geltenden Maxima an denselben Stellen z', wie die für die Lage 3b) geltenden Minima,

Digitized by Google

und umgekehrt. Die Abstände dieser Maxima und Minima von der reflectirenden Metallwand bestimmen sich aus

$$(37) \qquad \operatorname{tg} 2\pi \frac{x'}{\lambda} = \operatorname{tg} \frac{\pi a}{\lambda} \operatorname{cotg} \frac{\pi}{\lambda}(a + \tfrac{1}{2} b) \operatorname{cotg} \frac{\pi}{\lambda}(a + b).$$

In der Lage 3a) liegt das erste Minimum um mehr als $\frac{1}{4}\lambda$, aber weniger als $\frac{1}{2}\lambda$ vor der Metallwand, in der Lage 3b) liegt es um weniger als $\frac{1}{4}\lambda$ vor der Metallwand.

Die Maxima A der Wirkungen A' in den drei Lagen 1, 2, 3, d. h. (nach Formel (30)) auch die Wirkungen bei fortschreitenden Wellen für die betreffenden Lagen sind nach den Formeln (33), (34), (35) proportional zu

$$(38) \quad \begin{cases} A_\varepsilon = \sin \frac{\pi}{\lambda}(a + \frac{1}{2} b) \sin \frac{\pi}{\lambda}(a + b), \\ A_M = \cos \frac{\pi b}{2\lambda} \sin \frac{\pi a}{\lambda} \cos \frac{\pi}{\lambda}(a + b), \\ A_{\varepsilon+M} = \sqrt{\cos^2 \frac{\pi a}{\lambda} \sin^2 \frac{\pi}{\lambda}(a + \frac{1}{2} b) \sin^2 \frac{\pi}{\lambda}(a + b) + \sin^2 \frac{\pi a}{\lambda} \cos^2 \frac{\pi}{\lambda}(a + \frac{1}{2} b) \cos^2 \frac{\pi}{\lambda}(a + b)}. \end{cases}$$

Die letzte Gleichung kann man in den beiden Formen schreiben:

$$A_{\varepsilon+M} = \sqrt{A_\varepsilon^2 + \sin^2 \frac{\pi a}{\lambda} \cos \frac{\pi b}{2\lambda} \cos \frac{\pi}{\lambda}(2a + \tfrac{3}{2} b)},$$

$$A_{\varepsilon+M} = \sqrt{\sin^2 \frac{\pi a}{\lambda} \cos^2 \frac{\pi}{\lambda}(a+b) + \sin \frac{\pi b}{\lambda} \sin \frac{\pi}{\lambda}(2a+b) \sin^2 \frac{\pi}{\lambda}(a+\tfrac{1}{2} b)},$$

woraus sich ergiebt, dass $A_{\varepsilon+M}$ allemal grösser ist sowohl wie A_ε als wie A_M. Ferner ist im allgemeinen A_ε grösser als A_M, nur für sehr kleines b ist es umgekehrt.

Für diese Maximalamplituden A ist der gemeinsame Factor $\sin \pi b / 2\lambda$ fortgelassen. Für $b = 0$ spricht also der Resonator in keiner Lage an, was von vornherein zu erwarten ist.

Für $a = 0$ ist

$$A_M = 0, \quad A_\varepsilon = A_{\varepsilon+M} = \sin \frac{\pi b}{2\lambda} \sin \frac{\pi b}{\lambda},$$

d. h. der Resonator reagirt allein auf die electrische Kraft.

Nach (34) ist A_M symmetrisch gebaut in Bezug auf a und b, welches Resultat auch schon aus der Ueberlegung folgt, dass

es für die Wirkung der magnetischen Kraft nur ankommt auf die Anzahl der von der Resonatorleitung umschlungenen magnetischen Kraftlinien. Aus diesem Grunde folgt auch, dass bei vorgeschriebener Länge der Resonatorleitung A_M am grössten ist, falls $a=b$ ist, d. h. wenn die Leitung ein Quadrat umgrenzt. Dieses Resultat folgt auch analytisch aus der Formel (34). Dagegen ist A_e ein Maximum, falls $a=0$ ist.

Wie ich im „experimentellen Theile" anführen werde, werden die in diesem Abschnitte gezogenen Folgerungen von der Erfahrung durchaus bestätigt.

Kreisförmiger Resonator.

Nach der Formel (25) treten in der Amplitude $A'=C_1'$ der Resonatorschwingung Integrale der Gestalt auf:

$$A_e' \sim \int_0^{2\pi} \sin\varphi \cos\frac{2\pi r}{\lambda}(\varphi+\alpha)\,d\varphi,$$

bez.

$$A_M' = \int_0^{2\pi} \sin\varphi \cos\frac{2\pi r}{\lambda}(\varphi+\alpha)\sin\left[\frac{2\pi}{\lambda}(z'-r\sin\varphi)\right]d\varphi.$$

Von diesen lässt sich das erste Integral einfach berechnen. Eine genauere Durchführung der Theorie soll aber unterbleiben, da die Complicirtheit der Resultate nicht durch ein genügend hohes Interesse an ihnen aufgewogen wird.

Die Capacität der Unterbrechungsstelle.

Man kann dieselbe berechnen, wenn man die beobachtete Wellenlänge λ vergleicht mit der Länge l der Resonatorleitung. Es ist nämlich [1])

$$C = \frac{\lambda}{8\pi \log d/R \,.\, \operatorname{tg}\pi\frac{l}{\lambda}}. \tag{39}$$

Hierin bezeichnet C die Capacität der Unterbrechungsstelle nach electrostatischem Maasse gemessen, d die mittlere gegenseitige Entfernung derjenigen Punkte der Resonatorleitung, in welchen in jedem Augenblick entgegengesetzte Ströme fliessen, R die halbe Dicke der Resonatorleitung. Man be-

1) Vgl. P. Drude, Physik des Aethers, p. 383, Formel (68).

Digitized by Google

merkt, dass nach (39) C gleich Null ist, falls $l = \frac{1}{2}\lambda$, was mit unseren früheren Ueberlegungen übereinstimmt. Im „experimetellen Theil“ sollen die nach (39) berechneten Capacitäten einiger Resonatoren mitgetheilt werden.

Die Dämpfung der Resonatorschwingungen.

Wegen des endlichen Widerstandes w der Resonatorleitung müssen die Resonatorschwingungen an einer bestimmten Stelle der Leitung die analytische Form besitzen:

$$J = A e^{-\gamma \frac{t}{T}} \cos 2\pi \frac{t}{T}. \tag{40}$$

Die Dämpfungsconstante γ bestimmt sich zu [1])

$$\gamma = \frac{w T}{4 l \log d / R}. \tag{41}$$

Der galvanische Widerstand w der Leitung ist für schnelle electrische Schwingungen nicht derselbe, wie für einen constanten Strom. Vielmehr ist für erstere nach Stefan [2]) und Lord Rayleigh [3]):

$$w = \frac{l}{R}\sqrt{\frac{\mu}{\sigma T}}, \tag{42}$$

wobei σ die specifische Leitfähigkeit, μ die Magnetisirungsconstante (Permeabilität) der Resonatorleitung bezeichnet.

Durch Einsetzen von (42) in (41) folgt

$$\gamma = \frac{1}{4 R \log d / R}\sqrt{\frac{\mu T}{\sigma}}. \tag{43}$$

Diese Formel steht in guter Uebereinstimmung mit Beobachtungen von Bjerknes [4]), welcher γ zu etwa 0,002 bestimmte an einer Kupferleitung von 2 mm Dicke, für welche d etwa 60 cm betrug. Es folgt aus (43), da in C. G. S.-Einheiten ausgedrückt, $R = 0{,}1$; $d = 60$; $\mu = 1$; $T = 3{,}10^{-8}$; $\sigma = 6{,}4.10^{-4}$ ist: $\gamma = 0{,}0027$.

Wenn man γ, T und σ kennt, so kann die Magnetisirungsconstante μ aus (43) berechnet werden. Ebenso kann man μ berechnen aus der in der Leitung durch die Schwingungen

1) P. Drude, Physik des Aethert, p. 477.
2) J. Stefan, Wied. Ann. **41.** p. 421. 1890.
3) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **21.** p. 369. 1886.
4) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 74. 1891.

erzeugten Joule'schen Wärme[1]). Ich möchte hier darauf hinweisen, dass man den Werth von μ unter Umständen in zwei einander nahe Grenzen einschliessen kann, wenn man keine quantitativen Messungen macht, sondern wenn man nur durch qualitative Vergleichung die Reihenfolge von γ feststellt, falls man die Resonatorleitung bei gleicher geometrischer Gestaltung aus verschiedenen Metallen bestehen lässt. Man muss zu dem Zweck noch hinzuziehen die qualitative Vergleichung derjenigen Grenztiefen f, bis zu welchen die electrischen Schwingungen noch merkbar in die Resonatorleitung eindringen. Diese Grenztiefen f hat ebenfalls Bjerknes[2]) gemessen.

Man kann eine Schätzung von f vornehmen[3]), wenn man den nach (42) folgenden Widerstand w der Leitung gleichsetzt dem Widerstand eines Hohlcylinders der Dicke f und vom äusseren Radius R. Da f klein im Vergleich zu R ist, so folgt

$$(44)\qquad \left\{ \text{d. h.} \quad w = \frac{l}{R}\sqrt{\frac{\mu}{\sigma T}} = \frac{l}{2\pi R f \sigma}, \qquad \frac{1}{f} = 2\pi\sqrt{\frac{\mu\sigma}{T}}. \right.$$

Für eine Kupferleitung ist bei $T = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$, $f = 0{,}0074$ mm, was mit den Beobachtungen von Bjerknes nahezu übereinstimmt, auf denen f zu etwa 0,01 mm folgt.

Wenn nun auch die Formel (44) schon deshalb nicht sehr streng sein kann, weil die Grenztiefe f kein scharf definirter Begriff ist, sondern sich mit der Empfindlichkeit der Messung steigert, so geht aus (44) doch hervor, dass die verschiedenen Metalle hinsichtlich ihres Absorptionsvermögens, d. h. der Grösse $1/f$, dieselbe Reihenfolge bilden müssen, wie die Pro-

1) Diesen Weg hat J. Klemenčič (Wien. Ber. (2) 103, März 1894) eingeschlagen.

2) V. Bjerknes, Wied. Ann. p. 592. 1893.

3) Diese Schätzung ist nicht auf dem von Poincaré (Oscillat. électr. p. 246) eingeschlagenen Wage statthaft, dass die Absorption ebener Wellen beim Auftreffen auf eine ebene Metallwand berechnet wird. Denn die Bedingungen des Problems sind hier ganz andere. Ausserdem hat Poincaré nicht die bei verschiedenen Metallen verschiedenen Verluste dieser Wellen durch Reflexion berücksichtigt.

Digitized by Google

ducte $\mu\sigma$, während sie nach (43) hinsichtlich der Dämpfung γ dieselbe Reihenfolge bilden, wie die Quotienten $\mu : \sigma$.

Bjerknes fand nun, dass die Metalle hinsichtlich ihres Absorptionsvermügens folgende absteigende Reihenfolge bilden:

Eisen, Kupfer, Nickel, Zink,

hinsichtlich der Dämpfung folgende Reihe:

	Eisen,	Nickel,	Platin,	Neusilber,	Messing,	Kupfer,
σ	0,141	0,145	0,030	0,085	0,227	1.

Die Leitfähigkeiten in Bezug auf Kupfer, welche Bjerknes beobachtet hat, sind in der letzten Reihe unter den betreffenden Metallen angegeben.

Wegen der ersteren Reihenfolge ist $\mu\sigma$ bei Nickel kleiner als σ bei Kupfer, d. h.

$$\mu . 0{,}145 < 1, \text{ d. h. } \mu < 6{,}9.$$

Wegen der letzteren Reihenfolge ist aber $\mu : \sigma$ bei Nickel grösser als $1 : \sigma$ bei Platin, d. h.

$$\frac{\mu}{0{,}145} > \frac{1}{0{,}030}, \quad \mu > 4{,}83.$$

Es ist also durch diese qualitativen Betrachtungen die Magnetisirungsconstante μ des Nickels in die beiden Grenzwerthe eingeschlossen:

$$6{,}9 > \mu > 4{,}83.$$

Nach Klemenčič hat μ bei Nickel für electrische Schwingungen den Werth $\mu = 27$. Es steht dahin, ob die Differenz gegen das vorstehende Resultat durch eine Verschiedenheit des Nickels, oder der Schwingungsdauer T veranlasst ist.[1])

Jedenfalls geht zur Genüge aus den Beobachtungen hervor, dass die Magnetisirungsconstante der stark magnetischen Metalle selbst für schnelle electrische Schwingungen einen merklich von 1 verschiedenen Werth besitzt, dass er aber kleiner ist, als für magnetostatische Zustände. Die Kleinheit des μ kann nicht dadurch veranlasst sein, dass bei diesen Versuchen die magnetisirenden Feldstärken sehr klein sind. Denn eine Schätzung von Klemenčič (l. c.) ergiebt für die-

1) Bei den Versuchen von Klemenčič war T 90 mal grösser als bei den Versuchen von Bjerknes.

selben bei Einsetzen der Schwingung erhebliche Werthe (z. B. 290 C. G. S.-Einheiten). Es scheint vielmehr hieraus hervorzugehen, dass die Magnetisirung von Eisen, Nickel, Kobalt schnellen Schwingungen nicht in dem Maasse zu folgen vermag, wie langsamen. Für Lichtschwingungen muss ja thatsächlich μ für alle Metalle nahezu gleich 1 sein. [1]) — Sieht man die Differenz der Magnetisirungsconstante des Nickels, wie sie sich aus den Versuchen von Bjerknes und Klemenčič berechnet, lediglich durch die Differenz der Schwingungsdauer verursacht an (nicht durch verschiedene Bearbeitung des Nickeldrahtes), so folgt, dass die Periode der Hertz'schen Schwingungen gerade in dem Gebiete liegt, in welchem bei Nickel μ stark von der Schnelligkeit der Stromwechsel abhängt.

Experimenteller Theil.

I. Experimente in fortschreitenden Luftwellen.

Wie ich im „theoretischen Theile" gezeigt habe, muss der Resonator wesentlich auf die electrische Kraft reagiren, welche an dem Orte der Resonatorleitung besteht, die der Unterbrechungsstelle gegenüberliegt, dagegen kaum merklich auf die electrische Kraft an der Unterbrechungsstelle selbst.

Man kann diesen Satz durch folgende Anordnung experimentell beweisen:

Ein kreisförmiger Resonator aus Kupferdraht von 70 cm Durchmesser wird so gebogen (vgl. Fig. 1), dass die Richtung seiner Unterbrechungsstelle und der dort eventuell auftretenden Secundärfunken rechtwinkelig steht zu der Axenrichtung der Resonatorleitung an den entfernteren Stellen. Als Erreger diente die Hertz'sche Anordnung von zwei quadratischen Messingplatten (40 cm² Grösse), an welche zwei gerade Kupferdrähte angelöthet waren. Zwischen den Enden derselben,

1) In welcher Weise man dieses Resultat aus optischen Beobachtungen ziehen kann, vgl. P. Drude, Physik des Aethers, p. 561. Dieses Resultat folgt nicht daraus, dass ein Eisenspiegel die gewöhnlichen Erscheinungen der Metallreflexion zeigt; sondern es ergiebt sich erst aus einer quantitativen Messung des Reflexionsvermögens oder des Hauptcinfallswinkels des Eisenspiegels.

Digitized by Google

welche mit den Polen eines Ruhmkorff verbunden waren, sprangen die Primärfunken über.

Der Erreger, d. h. auch die electrische Kraft in den erzeugten electromagnetischen Luftwellen, lag horizontal. Wird dann die vom Resonator umgrenzte Fläche F vertical gehalten und befindet sich der Mittelpunkt von F in einer Horizontalebene mit dem Erreger, so umschlingen keine magnetischen Kraftlinien die Resonatorleitung. Der Resonator reagirt daher in der im „theoretischen Theile“ auf p. 721 angewandten Ausdrucksweise allein auf die electrische Kraft.

Liegt nun das Centrum der Resonatorfläche F in der Symmetrieebene des Erregers, d. h. in derjenigen Ebene, welche vertical zu der Erregerleitung steht und durch den Primärfunken hindurchgeht, befindet sich ferner die Unterbrechungsstelle des Resonators vertical über dem Centrum von F, und dreht man den Resonator um eine durch dieses Centrum hindurchgehende verticale Axe, so verschwinden die Resonatorfunken in zwei Stellungen, nämlich wenn die Resonatorfläche F in die Symmetrieebene des Erregers fällt. In diesem Falle ist die äussere (vom Erreger verursachte) electrische Kraft im allgemeinen senkrecht gerichtet gegen die Axe der Resonatorleitung, nur die Richtung der Unterbrechungsstelle und die ihr unmittelbar benachbarten Axenrichtungen der Resonatorleitung sind parallel zur äusseren electrischen Kraft.

Dieser Versuch beweist also, dass es zur Erzeugung der Resonatorfunken auf die äussere electrische Kraft an der Unterbrechungsstelle gar nicht ankommt, oder dass jedenfalls der Resonator vorzugsweise auf die electrische Kraft an den von seiner Unterbrechungsstelle weit entfernten Punkten seiner Leitung reagirt.

Die Berücksichtigung dieses Umstandes erklärt nun sofort auch folgende Erscheinungen: Benutzt man einen kreisförmigen Resonator in gewöhnlicher Gestalt, dessen Leitung überall in derselben Ebene F liegt, und befindet sich F in einer Horizontalebene mit dem Erreger, so schneiden magnetische Kraftlinien die vom Resonator umgrenzte Fläche F. Wir wollen wiederum annehmen, es solle das Centrum von F in der Symmetrieebene des Erregers liegen. Ferner soll auch die Unterbrechungsstelle des Resonators in dieser Ebene liegen.

Digitized by Google

Die Lage des Resonators ist also die im „theoretischen Theil“ auf p. 739 behandelte Lage 3a) resp. 3b), in welcher derselbe auf die electrische Kraft und auf die magnetische Kraft reagirt.

Wie die dortigen Entwickelungen lehren, muss es in dieser Lage bei Anwendung eines rechteckigen Resonators für die Stärke seiner Schwingungen ganz gleichgültig sein, ob die Lage 3a oder die Lage 3b eingenommen wird, d. h. ob die Unterbrechungsstelle dem Erreger zu- oder von ihm abgewandt ist, falls der Erreger ebene Wellen aussendet. — Dieses Resultat muss ebenso für einen kreisförmigen Resonator gelten.

Nun beobachtet man aber, dass die Resonatorfunken allemal stärker sind, wenn die Unterbrechungsstelle von dem Erreger abgewandt ist, als wenn sie ihm zugewandt ist; man kann es durch Regulirung der Unterbrechungsstelle leicht dahin bringen, dass die Resonatorfunken überhaupt nur in ersterem Falle einsetzen.[1]) — Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass in der Nähe des Erregers die electromagnetischen Wellen nicht eben sind, sondern dass die Intensität des Feldes nach dem Erreger zu wächst. Der Resonator spricht daher dann am stärksten an, wenn die seiner Unterbrechungsstelle gegenüberliegenden Punkte seiner Leitung möglichst nahe am Erreger liegen.

Bei der Untersuchung des electromagnetischen Feldes von Wellen, welche, wie die beschriebenen, eine Länge von mehreren Metern besitzen, kommen leicht Störungen durch benachbarte Leiter, z. B. durch den Körper des Beobachters, vor. Vor allem deformirt der Erdboden die regelmässige Gestalt der Wellen. Dies ist an folgender Erscheinung zu erkennen:

Der Erreger war horizotal aufgestellt, etwa 1,20 m über dem Erdboden (das Zimmer lag im Erdgeschoss). Die Fläche F des Resonators stand vertical und senkrecht zur Symmetrieebene des Erregers, das Centrum von F befand sich in der Symmetrieebene, vertical über oder unter diesem Centrum lag die Unterbrechungsstelle des Resonators, derselbe reagirt also

1) Dieses konnte ich z. B. sehr gut erreichen, wenn das Centrum von F um 2,5 m vom Erreger entfernt war.

allein auf die electrische Kraft. Die Resonatorfunken waren nun stets viel stärker, wenn die Unterbrechungsstelle tiefer lag, als wenn sie hoch lag. Im ersteren Falle konnte man den Resonator viel weiter vom Erreger entfernen, bis dass die Funken aufhörten (z. B. bis auf 4 m), als in letzterem Falle (in welchem die Funken schon bei 1,5 m Distanz aufhörten). — Dies erklärt sich dadurch, dass am Erdboden, der die Rolle eines Leiters spielt, ein Knoten der electrischen Kraft liegt, oder dass diese jedenfalls am Boden schwächer sein muss, als in einiger Höhe über dem Erdboden. Der Resonator spricht daher stärker an, wenn die seiner Unterbrechungsstelle gegenüberliegenden Punkte seiner Leitung weiter vom Boden entfernt sind, als wenn sie ihm näher liegen.

II. Experimente an Drahtwellen.

Es wurde die Blondlot'sche[1]) Anordnung benutzt. Die gegenseitige Distanz der Paralleldrähte D, D betrug 11 cm. — Als Resonatoren wurde eine Zehnder'sche Vacuumröhre verwendet, deren Glimmelectroden durch einen dicken Kupferdraht von verschiedener Gestalt und verschiedener Länge metallisch miteinander verbunden wurden. (Zu dem Zwecke wurden die an die Glimmelectroden angelötheten Platindrähte um den Kupferdraht herumgewickelt.) Die Schwingungen im Resonator erkennt man an der im Dunkeln gut sichtbaren Glimmentladung der Vacuumröhre. Die Helligkeit derselben lässt auf die Intensität der Schwingungen schliessen.

Der Resonator reagirt auf die magnetische Kraft, wenn die von seiner Leitung umrandete Fläche F in die Ebene der Paralleldrähte D, D fällt. Es findet dann auch stets ein lebhaftes Leuchten statt. — Dagegen ist es zum Studium über die Wirkungsweise des Resonators instructiver, wenn seine Fläche F senkrecht zu den Drähten D, D liegt. Die im Folgenden mitgetheilten Versuche beziehen sich nur auf diese Lage. In derselben reagirt der Resonator allein auf die electrische Kraft, da magnetische Kraftlinien die Fläche F nicht schneiden. Die Linie von der Unterbrechungsstelle des Resonators nach dem Centrum von F lag stets senkrecht zu der

1) Blondlot, Compt. rend. **113.** p. 628. 1891.

Digitized by Google

durch die Drähte D, D gelegten Ebene. — Die Unterbrechungsstelle des Resonators soll mit P bezeichnet werden, der der Unterbrechungsstelle gegenüberliegende Punkt der Resonatorleitung mit P'.

Wenn der Durchmesser der Fläche F grösser als die Distanz der Drähte D, D (10 cm) ist, sodass F nicht ganz zwischen D, D liegen kann, so macht es einen wesentlichen Unterschied, ob die Drähte D, D näher an P oder näher an P' liegen. In letzterem Falle spricht der Resonator stets viel stärker an. So erhält man bei einem kreisförmigen Resonator (von beiläufig 17 cm Durchmesser) sehr starkes Ansprechen, wenn die Drähte D, D an den Stellen A, A liegen (vgl. Fig. 2), dagegen kaum ein Ansprechen, wenn D, D bei B, B liegen. — Ebenso ist für einen rechteckigen Resonator, wie er in Fig. 3 abgebildet ist, das Ansprechen viel stärker, wenn D, D in A, A liegen, als wenn sie in B, B liegen.

Dieses Resultat ist sofort verständlich, wenn man berücksichtigt, dass für denjenigen Theil L der Resonatorleitung, welcher oberhalb der Drähte D, D liegt, die von D, D ausgesandten electrischen Kraftlinien entgegengesetzte Richtung besitzen müssen zu den electrischen Kraftlinien in demjenigen Theile L' der Resonatorleitung, welcher unterhalb der Drähte D, D liegt. Es wird nun im allgemeinen die Wirkung der electrischen Kraftlinien im Theile L', welcher den Punkt P' enthält, überwiegen über die Wirkung der electrischen Kraftlinien im Theile L, welcher die Unterbrechungsstelle P enthält, und zwar um so mehr, je länger L' im Vergleich zu L ist. Nur falls L' viel kürzer, als L ist, können die Wirkungen der electrischen Kraft in der Resonatorleitung sich nahezu oder völlig aufheben.

Daher spricht der Resonator kaum an, wenn die Drähte D, D an den Stellen B, B liegen.

Ist die Resonatorfläche F ein Rechteck, welches ganz zwischen die Drähte D, D gebracht werden kann (vgl. Fig. 4), so spricht der Resonator immer lebhaft an, solange die Ebene zwischen D, D die Fläche F schneidet. Das Ansprechen ist am stärksten, wenn die Drähte D, D in der Mitte von F bei A, A liegen, es nimmt aber nur sehr wenig ab, wenn die Drähte nach B, B oder C, C rücken. Nur wenn die Drähte

noch etwas über B, B oder C, C hinausgeschoben werden, hört das Ansprechen des Resonators sehr bald auf.

Dass das Ansprechen in der Lage C, C fast ebenso stark ist, wie in der Lage B, B, obgleich in letzter Lage das Verhältniss $L' : L$ der Längen der Resonatorleitung, in welchen die electrischen Kräfte einander entgegenwirken, viel kleiner ist, als in erster Lage, wird dadurch verursacht, dass die electrische Kraft längs der kürzesten Verbindungslinie zwischen D, D am grössten ist.

Nur wenn die Resonatorleitung in der Nähe des Punktes P' so gestaltet ist, dass sie nur eine kurze Strecke der kürzesten Verbindungslinie D, D einnehmen kann, wird das Ansprechen des Resonators merklich schwächer, wenn man allmählich den Punkt P' von unten bis in die Linie D, D heraufrücken lässt. So ist die Wirkung eines nach der Fig. 5 gestalteten Resonators am stärksten, wenn die Drähte D, D in A, A liegen, schwächer, wenn sie in B, B liegen, noch schwächer, wenn sie in C, C liegen. Diese Abnahme der Wirkung von der Lage bei A bis zur Lage bei C ist noch stärker bei der in der Fig. 6 dargestellten Resonatorgestalt. Liegen die Drähte bei C, C, so spricht der Resonator überhaupt nicht mehr an, obwohl sich jetzt P' an einem Orte befindet, an welchem ohne das Vorhandensein des Resonators jedenfalls der grösste Werth der electrischen Kraft längs der Mittellinie zwischen beiden Drähten besteht. Das Ansprechen des Resonators hängt nicht nur von der electrischen Kraft in P' allein, sondern auch von den Werthen der electrischen Kraft in den zu P' benachbarten Theilen der Resonatorleitung ab, wenn auch dort in etwas geringerem Maasse.

Bei einem Resonator der Gestalt der Fig. 7 nimmt die Wirkung ebenfalls von A über B bis C beständig ab. Es mag vielleicht zunächst wunderbar erscheinen, dass die Wirkung stärker ist, wenn die Drähte D, D in B, B liegen, als wenn sie in C, C liegen, da in ersterer Lage die Seitentheile der Resonatorleitung ungefähr senkrecht gegen die electrischen Kraftlinien verlaufen, welche die Drähte D, D im normalen Falle, d. h. ohne Störung durch einen zwischen geschobenen Metalldraht, aussenden. Man sollte daher denken, diese Seitentheile der Leitung tragen in der Lage B, B nichts bei zur

Resonatorwirkung, dieselbe hänge vielmehr wesentlich von der Basis der Leitung bei P' ab. Diese Basis befindet sich nun aber offenbar in ungünstigeren Bedingungen, falls die Drähte D, D in B, B liegen, als wenn sie in C, C liegen; und daher sollte in letzterem Falle die Resonatorwirkung stärker sein, als in ersterem. Dieser Schluss ist aber deshalb nicht richtig, weil die Zwischenschiebung des Resonators den normalen Verlauf der electrischen Kraftlinien ändert. Treffen diese auch nur ein ganz wenig schief auf einen Metalldraht auf, so werden sie im Innern desselben so gebrochen, dass sie sehr nahezu parallel zur Drahtaxe verlaufen. Dieses Gesetz wird durch die grosse electrische Leitfähigkeit des Metalles hervorgerufen, und hat völlig sein Analogon in der Brechung der magnetischen Kraftlinien, wenn im Luftraume ein Körper von grosser magnetischer Leitfähigkeit, z. B. Eisen, eingelagert wird. — Die Seitentheile der Resonatorleitung tragen daher zum Mitschwingen des Resonators bei, selbst wenn die Drähte D, D in B, B liegen, und verursachen, dass die Wirkung stärker ist, als wenn die Drähte in C, C liegen.

Die Wirkung der besprochenen Deformation der electrischen Kraftlinien erkennt man auch deutlich, wenn man einen Resonator in der Gestalt der Fig. 8 anwendet, dessen Leitung verschlungen ist. (Die beiden übereinanderliegenden Punkte der Resonatorleitung dürfen sich natürlich nicht metallisch berühren.) Die Wirkung ist sehr stark, wenn die Drähte D, D bei A, A liegen, bei B, B ist sie noch stark vorhanden, wenn auch schon schwächer, dagegen schon bei C, C und alle tieferen Lagen der Drähte D, D hört die Wirkung völlig auf. Berücksichtigt man die Deformation der electrischen Kraftlinien, so erkennt man, dass in der That das Verhältniss der Längen $L' : L$ der Resonatortheile, in welchen die electrischen Kräfte einander entgegenwirken, in den Lagen C, C und noch mehr in den tieferen Lagen sehr klein ist. Dass die Wirkung z. B. in der Lage D, D der Drähte nicht vorhanden ist, ist der zwingendste Beweis dafür, dass das Ansprechen des Resonators auch von dem Verhalten der electrischen Kraft in den dem Punkte P' nicht unmittelbar benachbarten Theilen seiner Leitung abhängt.

Ein Resonator von der Form der Fig. 8 spricht (bei fort-

Digitized by Google

schreitenden, nicht stehenden Wellen) in keiner Lage auf die magnetische Kraft an, weil der Flächeninhalt derjenigen Fläche F, welche die Resonatorleitung umgrenzt, gleich Null ist wegen der Verschlingung der Leitung.

Aus der Deformation der electrischen Kraftlinien durch einen Metalldraht folgt, dass ein geschlossener Metalldraht eine Schirmwirkung auf innere Punkte der von ihm umgrenzten Fläche ausüben muss, gerade wie ein Eisenring magnetische Schirmwirkung ausübt. Diese Folgerung kann man sehr gut experimentell verificiren. Befindet sich ein Resonator in der in Fig. 9 angedeuteten Lage zu den Drähten D, D, in welchen er sehr gut anspricht, so hört sofort das Leuchten der Röhre nahezu auf, wenn man den Resonator durch einen isolirten, geschlossenen Metalldraht S umgrenzt. — Aus dieser Schirmwirkung kann umgekehrt mit Sicherheit auf die Deformation der electrischen Kraftlinien durch S geschlossen werden.

Man kann alle besprochenen Erscheinungen einem grossen Auditorium bei unverdunkeltem Zimmer demonstriren, wenn man die Entladungswirkung benutzt, welchen die Luminiscenz der Vacuumröhre auf ein statisch geladenes Electroskop äussert.[1])

III. Experimente in stehenden Luftwellen.

a) *Knotenlage verschiedener Resonatoren.* Es wurde ein Hertz'scher Hohlspiegelerreger benutzt, welcher Wellen von ungefähr 60 cm Länge entsendet. Ihm senkrecht gegenüber befand sich eine ebene Metallwand von 2 m Höhe und 1,1 m Breite in einer Distanz $d = 81$ cm von der Oeffnung des Hohlspiegels. — Die Erregerfunken sprangen in Petroleum über.

Es wurde zunächst eine rechteckige Resonatorleitung benutzt, bestehend aus den Glimmelectroden einer Zehnder-schen Röhre und dem sie verbindenden Kupferdraht. Die Länge des Rechtecks betrug $a = 31$ mm, die Breite $b = 77$ mm. Der Resonator war an einer dünnen Holzleiste befestigt, welche horizontal, d. h. senkrecht gegen die electrische Kraft, verlief.

1) Vgl. hierüber P. Drude, Wied. Ann. **52.** p. 499. 1894. — Wie ich schon dort angegeben habe, ist die den Resonatoren zukommende Wellenlänge nahezu unabhängig von der besonderen Gestalt der Resonatorleitung, und nur abhängig von ihrer Länge.

Die sonstigen, an der Zehnder'schen Röhre befindlichen Metalltheile verliefen ebenfalls senkrecht gegen die electrische Kraft, sodass sie nicht wesentliche Störungen des electromagnetischen Feldes verursachen konnten. Der Beobachter befand sich ausserhalb des zwischen Hohlspiegel und Metallwand eingeschlossenen Raumes. Der Resonator wurde auf die Maxima, resp. Minima der Leuchtwirkung eingestellt.

Interesse bieten nur die Beobachtungen in den im „theoretischen Theile" unter 3a) und 3b) genannten Lagen. Die Knoten und Bäuche in den Lagen 1. und 2., d. h. in denjenigen Lagen, in welchen der Resonator allein auf die electrische, bez. magnetische Kraft reagirt, entsprach in jedem Falle der Theorie, d. h. in der Metallwand selbst lag ein Knoten der electrischen, ein Bauch der magnetischen Kraft. Die übrigen Knoten und Bäuche lagen in constanten Intervallen, die einer halben Wellenlänge der Resonatorschwingung entsprechen, vor der Metallwand.

In den folgenden Tabellen sind in der ersten Colonne die beobachteten Abstände z' des Centrums der Resonatorfläche F von der Metallwand in Centimetern angegeben, für welche ein Maximum des Leuchtens an den Glimmelectroden eintrat, in der zweiten Colonne die Mittelwerthe dieser Beobachtungen, in der dritten die nach der Formel (37) des „theoretischen Theiles" berechneten Werthe von z'. Dabei ist der Werth $\lambda = 63$ cm der Rechnung zu Grunde gelegt, welcher der Mittelwerth aus allen Beobachtungen (auch aus den in den Lagen 1. und 2. des Resonators gemachten) ist.

Lage 3a. Unterbrechungsstelle der Metallwand zugewandt.

z' beob.	z' Mittel	z' ber.
8,0; 7,0; 8,0	7,7	6,3
39; 40; 38,5	39,2	37,8
72,5; 74	73,2	69,3

Lage 3b. Unterbrechungsstelle von der Metallwand abgewandt.

z' beob.	z' Mittel	z' ber.
23,5	23,5	25,2
56,0; 56,0	56,0	56,7
86,5; 85	85,7	88,2

Die folgenden Tabellen beziehen sich auf einen anderen rechteckigen Resonator der Seitenlängen $a = 47$ mm, $b = 78$ mm. Die Distanz d der Metallwand von der Oeffnung des Hohlspiegels betrug 101 cm. Die beobachteten Werthe z' beziehen sich abwechselnd auf Maxima und Minima der Resonatorwirkung. Der der Metallwand zunächstliegende Werth ($z' = 10{,}3$ cm) ist ein Maximum. Der Rechnung ist der Werth $\lambda = 72$ cm für die Wellenlänge zu Grunde gelegt, der sich als Mittel aus allen Beobachtungen ergiebt. Dieser Werth von λ ist erheblich grösser, als es der Resonanz mit dem Erreger entsprechen würde ($\lambda = 60$ cm). Wegen der starken Dämpfung der Erregerschwingungen und der geringen Dämpfung der Resonatorschwingungen ist aber für letztere die Periode seiner Eigenschwingung weit massgebender, als die des Erregers.

Lage 3a.

z' beob.	z' Mittel	z' ber.
10,0; 10,7	10,3	8,2
28,0; 25,5	26,7	26,2
43; 48	45,5	44,2
63; 64,5	63,7	62,2
85,5	85,5	80,2

Lage 3b.

z' beob.	z' Mittel	z' ber.
27,0; 26,5	26,7	27,8
45,5; 47,0	46,2	45,8
62,0; 62,5	62,2	63,8
80,0; 80,0	80,0	81,8

Auch in dieser Lage 3b) entspricht der, der Metallwand zunächstliegende Werth von z' ($z' = 26{,}7$) einem Maximum. Das nach der Theorie bei $z' = 9{,}8$ liegende Minimum konnte nicht beobachtet werden, weil wegen der Gestaltung der Zehnder'schen Röhre der Resonator in der Lage 3b der Metallwand nicht genügend genähert werden konnte.

Wie die mitgetheilten Tabellen lehren, entspricht die Theorie gut den Beobachtungen.

Ich theile im Folgenden noch Beobachtungen an einem kreisförmigen Resonator mit, der einen Kreis von 7,5 cm

Durchmesser umgrenzte. Die Unterbrechungsstelle desselben bestand nicht aus den Glimmelectroden einer Zehnder'schen Röhre, sondern aus einer Luftstrecke zwischen kleiner Kugel und mikrometrisch verschiebbarer Spitze. Die Schwingungen im Resonator wurden an den kleinen Secundärfunken erkannt, welche die Luftstrecke durchschlugen. Die Distanz d betrug 101 cm. Es sind nur die Mittelwerthe der Beobachtungen mitgetheilt. z' (die Distanz des Mittelpunktes der Resonatorfläche von der Metallwand) bezieht sich abwechselnd auf Maxima und Minima der Resonatorwirkung. Die erste Colonne von z' in den Tabellen bezieht sich auf ein Maximum. φ bezeichnet den Winkel, welchen die vom Mittelpunkte der Resonatorfläche F nach der Unterbrechungsstelle gezogene Linie mit dem Horizont bildet, und zwar ist $\varphi = 0^0$ gesetzt, falls die Unterbrechungsstelle der Metallwand zugewandt ist (Lage 3a), $\varphi = 180^0$, wenn sie von der Metallwand abgewandt ist (Lage 3b). $\varphi = 90^0$, bez. 270^0 entspricht daher der im „theoretischen Theil" als „Lage 2" bezeichneten Stellung des Resonators, in welcher derselbe nur auf die magnetische Kraft reagirt. $\varphi = 45^0$ und $\varphi = 315^0$ geben nahezu gleiche Resultate, ebenso wie $\varphi = 135^0$ und $\varphi = 225^0$. Dieses zeigt, dass diese kurzen electromagnetischen Wellen in einer Höhe von 1,2 m über dem Erdenboden durch letzteren nicht merkbar gestört erscheinen.

Kreisförmiger Resonator.

$\varphi = 0$	$z' =$ 6,5;	21,7;	38,0;	49,5;	66.5;	80,7.
$\varphi = 45^0$	$z' =$ —	20,0;	36,5;	49,2;	66,0;	—
$\varphi = 90^0$	$z' =$ —	—	33,0;	49,0;	61,0;	78,0.
$\varphi = 135^0$	$z' =$ 22,8;	36,1;	51,8;	65,7.		
$\varphi = 180^0$	$z' =$ 23,3;	36,7;	51,8;	67,9.		

In der Lage 1), in welcher der Resonator nur auf die electrische Kraft reagirt, ergaben sich Maxima, bez. Minima bei:

$$z' = 16{,}0;\quad 29{,}5;\quad 43{,}0;\quad 60{,}0.$$

Die in den stehenden Wellen zu beobachtenden Maxima hängen in ihrer Intensität sehr bedeutend von der Distanz d der Metallwand von der Oeffnung des Hohlspiegels ab, wobei unter „Oeffnung" diejenige Ebene verstanden ist, in welchen der Blechrand des (nach den Hertz'schen Angaben construirten)

Digitized by Google

Hohlspiegels liegt. Diese Intensität der Maxima nimmt nicht gleichförmig mit wachsendem d ab, sondern man kann deutlich ein periodisches Verhalten derselben bei gleichförmig wachsendem d erkennen. Nachdem zunächst constatirt war, dass die Lage der Knoten und Bäuche von d unabhängig war, wurde ein Resonator in einem, für ihn stattfindenden Schwingungsbauche mit der Metallwand fest verbunden, sodass der Resonator mit der Metallwand gemeinsam verschiebbar war. Bei Parallelverschiebung der Metallwand, d. h. Aenderung der Distanz d, konnte ich dann deutlich wahrnehmen, dass für gewisse, selbst sehr kleine Distanzen d der Resonator gar nicht ansprach, während er für andere Werthe von d sehr stark leuchtete.

So war für den rechteckigen Resonator der Wellenlänge $\lambda = 72$ cm keine Wirkung vorhanden für die Werthe

$$d_0 = 41\,,\ 81\,,\ 116 \text{ cm}\,,$$

dagegen maximale Wirkungen bei den dazwischen liegenden Werthen

$$d_m = 61,\ 99 \text{ cm}\,.$$

Diese Werthe d_0, bez. d_m ergaben sich in ganz derselben Weise, einerlei, ob man den Resonator in der Lage 1., 2. oder 3. anwendete.

Die Berücksichtigung dieser Erscheinung ist für den Experimentator von Wichtigkeit, da, wenn zufällig eine Distanz d_0 zwischen Hohlspiegel und Metallwand getroffen ist, die Bildung stehender Wellen überhaupt nicht nachweisbar ist, da dann der Resonator in keiner Stellung und Distanz anspricht. Zur Demonstration wird man also zweckmässig immer eine Distanz d_m wählen.

Die genannte Erscheinung nöthigt zu der Auffassung, dass die, von der Metallwand reflectirten Wellen wiederum vom Hohlspiegel reflectirt werden. Denken wir uns den Hohlspiegel durch eine Metallwand ersetzt, welche den Abstand d' von der wirklich vorhandenen Metallwand besitzt, so tritt offenbar ein Maximum der Wirkung ein, wenn d' gleich einem Multiplum von $^1/_2\,\lambda$ ist, dagegen ein Minimum der Wirkung, wenn d' gleich einem ungeraden Multiplum von $^1/_4\,\lambda$ ist. Eigenthümlich ist nun, dass für den hier zu Grunde zu legenden Werth

der Wellenlänge λ wiederum nur der Resonator massgebend ist, nicht der Erreger. Denn die Differenz zwischen aufeinanderfolgenden Werthen der mitgetheilten d_0 und d_m ist im Mittel 38 cm, d. h. nahezu die halbe Wellenlänge der Resonatorschwingung, nicht die der Erregerschwingung. Zugleich geht aus den mitgetheilten Zahlen für d_0 und d_m hervor, dass die den Hohlspiegel hinsichtlich seiner Reflexionswirkung ersetzende Metallwand etwa $^1/_4\,\lambda$ vor oder hinter seiner Oeffnung liegt, d. h. dass die Oeffnung des Hohlspiegels selbst ersetzt werden könnte durch eine Wand, welche die electrische Kraft ohne Umkehr der Amplitude reflectirt, die magnetische Kraft dagegen mit einer Umkehr ihrer Amplitude.

Dass die Werthe d_0 und d_m vom angewandten Resonator abhängen, wird auch dadurch bewiesen, dass sie für den kürzeren Resonator der Wellenlänge $\lambda = 63$ folgende Werthe besassen:

$$d_m = 48,\ 81,\ 112.$$

Für diesen Resonator sind also die günstigen Distanzen d_m nahezu die ungünstigen Distanzen d_0 des ersten Resonators.[1]) Die Differenz aufeinanderfolgender d_m ist hier im Mittel 32 cm, d. h. kleiner als beim ersten Resonator, und nahezu gleich der halben Wellenlänge 31,5 des Resonators. — Auch hier bestätigt sich der vorhin gezogene Schluss, dass die äquivalente Metallwand des Hohlspiegels um $^1/_4\,\lambda$ hinter seiner Oeffnung liegt.

b) *Vergleichung der Intensität der Resonatorschwingungen in verschiedenen Lagen.* Da die Störung electromagnetischer Wellen durch den Erdboden bei kurzen Wellen weniger stark ist, als bei langen, und da für erstere leichter eine regelmässige, nicht durch Beugung gestörte Reflexion an einer mässig grossen Metallwand zu erreichen ist, als für letztere, so benutzte ich zu den Versuchen die kurzen (60 cm) Wellen des Hertz'schen Hohlspiegelerregers, obgleich die Resonatorwirkung bei ihnen viel schwächer ist, als bei mehreren Meter langen Wellen.

Wegen dieser Schwäche der Wirkungen schienen mir die, bisher zur quantitativen Messung der Resonatorschwingungen

1) Zur Demonstration der stehenden Wellen muss man also für jeden Resonator besonders die günstigen Distanzen ermitteln, wenigstens wenn man nicht genau seine Wellenlänge kennt.

Digitized by Google

verwendeten Methoden, nämlich Messung der maximalen Länge der Secundärfunken (Hertz), der thermischen Wirkung, sowohl der directen (Klemenčič) als der indirecten (Rubens), oder Messung der ponderomotorischen Wirkung der Resonatorenden (electrometrische Methode von Bjerkness) nicht genügend sichere Aussicht auf Erfolg zu bieten. Dagegen gelangte ich dadurch sehr gut zum Ziel, dass ich den galvanischen Widerstand des durch die Resonatorschwingungen in Luminiscenz versetzten Gasraumes in der Zehnder'schen Röhre maass.

Da dieser Widerstand ausserordentlich gross ist (er beziffert sich nach vielen Millionen Ohm, vgl. unten), so empfahl sich zur Messung desselben mehr ein Electrometer, als ein Galvanometer, da letzteres sehr empfindlich sein müsste und durch die Thätigkeit des, den Erreger versorgenden Ruhmkorff'schen Apparates gestört wird.

Anfangs benutzte ich folgende Versuchsanordnung (vgl. Fig. 10): Eine Batterie B von 78 kleinen Daniell'schen Elementen in Reihenschaltung wurde mit einem Pol an Erde angelegt, mit dem anderen Pol an eine oder mehrere, mit einer Jodcadmiumlösung in Amylalkohol [1]) angefüllte Glasröhren R (die Zuleitung zu der Lösung vermittelten Cadmiumdrähte). Von den Glasröhren aus ging die Leitung an eine Hauptelectrode H der Zehnder'schen Röhre. Die Glimmelectroden G, G derselben waren durch einen rechtwinklig gebogenen Kupferdraht D metallisch verbunden, sodass ein rechteckiger Resonator gebildet wurde. Der der Unterbrechungsstelle gegenüberliegende Punkt P' der Resonatorleitung wurde mit der Erde metallisch verbunden. Diese Verbindung stört die Resonatorschwingung gar nicht, weil für die Grundschwingung in P' dauernd das electrische Potential gleich Null ist, auch wenn keine Erdverbindung besteht. — An die Leitung zwischen den Glasröhren und der Electrode H war ein Draht S angelegt, welcher zu der Nadel N eines Thomson'schen Quadrantelectrometers führte. Das eine Quadrantenpaar desselben war zur Erde abgeleitet, das andere mit dem einen Pole einer Batterie B' von 20 kleinen Klark'schen Elementen verbunden, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet war. Das

1) Vgl. Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 553. 1879.

Digitized by Google

Electrometer war von einer zur Erde abgeleiteten metallischen Büchse umschlossen. Nennt man den galvanischen Widerstand der Jodcadmiumröhren w_1, den Widerstand des Gasraumes in der Zehnder'schen Röhre zwischen H und G, G w_2, so hängt der Ausschlag der Nadel N des Electrometers offenbar nur vom Verhältniss der Widerstände $w_1 : w_2$ ab, da die Widerstände aller anderen Theile der Leitung vollständig gegen w_1 und w_2 zu vernachlässigen waren. Dies gilt auch für den Widerstand der 78 Daniells, welcher 316 Ohm betrug.

Wenn nun der Resonator nicht ansprach, d. h. die Zehnder'sche Röhre nicht leuchtete, so zeigte das Electrometer eine grosse constante Ablenkung, entsprechend der vollen Potentialdifferenz der 78 Daniells, da $w_1 : w_2 = 0$ ist. Sowie aber der Resonator ansprach, d. h. Luminiscenz eintrat, ging die Ablenkung von N mehr oder weniger zurück, und zwar um so mehr, je stärker die Resonatorschwingungen waren, d. h. je kleiner w_2 wurde. Die Electrometernadel stand bei dem Spiel der electrischen Schwingungen nicht absolut fest, sondern schwankte um eine gewisse Gleichgewichtslage, da die Erregerfunken, trotzdem sie in Petroleum überschlagen, nicht alle ganz gleichmässig activ sind. Die Schwankungen waren aber nicht stark, und die Gleichgewichtslage war durch eine, etwa 15 Sec. dauernde Beobachtung gut zu erkennen.

Es empfiehlt sich nicht, mit einem wesentlich kleineren Potentialgefälle, als 78 Daniells, zu arbeiten, weil kleine Potentialschwankungen schon durch die Resonatorschwingungen allein vorkommen können, sodass die Electrometernadel merklich unruhiger wird, wenn man weniger Daniells zu ihrer Ladung verwerthet, und, um dieselbe Empfindlichkeit zu erreichen, mehr Klark-Elemente zur Ladung der Electrometerquadranten verwendet. — Die Empfindlichkeit, d. h. die Aenderung des Ausschlages von N bei bestimmter Aenderung von w_2, wird am grössten, wenn $w_1 = w_2$ ist, wie leicht aus der Formel für den Ausschlag zu discutiren ist.

Um zu zeigen, dass man nach der beschriebenen Anordnung wirklich die Intensität der Resonatorschwingungen in verschiedenen Stellungen des Resonators gut untereinander vergleichen kann, theile ich zunächst einige Beobachtungsreihen mit, in welchen der Abstand z' des Mittelpunktes der

Digitized by Google

Resonatorfläche von der reflectirenden Metallwand durch Parallelverschiebung des Resonators geändert wurde. Es wurde der in dem vorigen Abschnitt auf p. 754 beschriebene rechteckige Resonator der Wellenlänge $\lambda = 72$ cm benutzt. Die Distanz d zwischen Metallwand und Oeffnung des Hohlspiegels betrug 88 cm. Es war dafür gesorgt, dass in dem zwischen Metallwand und Hohlspiegel eingeschlossenem Raume alle metallischen Leitungen, abgesehen von der Resonatorleitung selbst, senkrecht zur electrischen Kraft, d. h. horizontal, verliefen. In den folgenden Versuchen betrug die Ablenkung f_0 der Electrometernadel N aus der Ruhelage für $w_2 = \infty$, d. h. ohne Einsetzen der electrischen Schwingungen 152 Scalentheile. f bedeutet die Differenz der Ablenkungen von N ohne und bei Vorhandensein der Schwingungen. f ist verhältnissmässig klein gegen f_0, weil der Widerstand w_1 der Jodcadmiumröhren noch zu klein war und die Distanz d nicht bei einem Maximalwerth d_m (vgl. oben p. 756) liegt.

Lage 3a. Magnetische und electrische Kraft.

x' cm	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
f	1	4	6	7	9	8	8	8	7	6	6

x'	14	15	16	18	19	21	23	25	27	29	31
f	5	3	2	2	0	0	0	0	0	0	1

x'	33	35	37	39	41	43	45	49	51	53	55
f	3	5	7	10	11	12	12	10	8	6	4

x'	57	59	61	63	65	67	69	72
f	1	0,5	0,5	1	2	3	4	8

Die Resultate der Beobachtungen sind in der Curve 3 der Fig. 11 graphisch dargestellt. Man erkennt deutlich den wellenartigen Charakter, die halbe Wellenlänge ist 36 cm. Die Knoten und Bäuche liegen nahezu an denselben Stellen z', wie die oben auf p. 754 angegebene Tabelle für die Lage 3a angiebt, und welche mit der Theorie gut übereinstimmen.

Die folgenden Beobachtungen sind mit einem etwas grösseren Widerstand w_1 angestellt. Es war $f_0 = 148$ Scalentheile.

Lage 1. Electrische Kraft.

z'	1,5	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
f	0	3	13	17	18	3	0	0	0	2	12	12	7

Lage 2. Magnetische Kraft.

z'	5—25 cm	30	35	40
f	0	3	4	1,5

Die Resultate der Beobachtungen sind in der Fig. 11 in den Curven 1 und 2 graphisch dargestellt. Sie entsprechen völlig der Theorie.

Die folgende Tabelle lehrt die oben p. 756 besprochene Abhängigkeit der Intensität der Resonatorwirkung von der Distanz d zwischen Hohlspiegelöffnung und Metallwand kennen. Der Resonator wurde an der letzteren in der Lage 1 im festen Abstand $z' = 18$ cm befestigt, er befand sich also in einem Bauche der electrischen Kraft. f_0 betrug 93 Scalentheile.

d cm	21	26	31	36	41	46	51	55	61	66
f	41	52	50	50	34	26	23	28	34	35

d	71	76	81	86	91	96	101	106	111	116
f	35	28	16	7	12	12	17	16	10	0

Die Resultate sind in der Curve der Fig. 12 graphisch dargestellt. Die Distanzen d, in welchen maximale bez. minimale Wirkungen eintreten, erscheinen gegenüber den oben auf p. 756 mitgetheilten Beobachtungen alle etwas vergrössert.

Um die maximale Intensität der Resonatorschwingungen in den Lagen 1, 2, 3 miteinander vergleichen zu können, benutzte ich als Widerstand w_2 in der früher beschriebenen Anordnung den luminiscirenden Gasraum einer zweiten Zehnder'schen Röhre Z_2, deren Glimmelectroden durch einen gleich gestalteten, rechtwinkllg gebogenen Kupferdraht verbunden wurden ($a = 47$ mm, $b = 78$ mm), wie die der ersten Zehnder'schen Röhre Z_1, welche den Widerstand w_1 ausmacht (vgl. Fig. 13). Die zweite Zehnder'sche Röhre wurde in fester Lage vor der Metallwand gelassen und diente als standard Instrument, d. h. mit ihrem Widerstand w_2 wurde stets der Widerstand w_1 der verschiebbaren Zehnder'schen Röhre Z_1 mit Hülfe des Electrometers verglichen.

Digitized by Google

Man ist durch diese Anordnung in weiten Grenzen unabhängig von den Schwankungen der Activität der Erregerfunken, und in der That nahm die Electrometernadel zum Theil sehr ruhige Lagen an.

Nennt man f_0 den Ausschlag der Electrometernadel, wenn sie zum vollen Potential der 78 Daniells geladen wird, f den bei Spiel des Erregerfunken beobachteten Ausschlag, wenn die Electrometernadel mit einem Punkte des Drahtes zwischen beiden Zehnder'schen Röhren verbunden ist, so ist das Verhältniss der galvanischen Widerstände beider Röhren [1])

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{f_0}{f} - 1. \tag{45}$$

Der Ausschlag f war etwas verschieden je nach der Richtung des Primärstromes im Inductorium, welches die Erregerfunken erzeugte. Die Indices 1, 2 an f beziehen sich auf die beiden verschiedenen Richtungen dieses Primärstromes.

Im folgenden betrug die Distanz d der Metallwand von der Hohlspiegelöffnung 68,5 cm. Die Standardröhre Z_2 war in der Lage 3a im Abstand $z' = 9{,}5$ cm von der Metallwand befestigt. Die Beobachtungen sind in der Reihenfolge mitgetheilt, wie sie zeitlich nacheinander angestellt wurden. Die f sind Mittelwerthe mehrerer (meist zwei) Einzelbeobachtungen. Lage 2^0 bedeutet, dass die Unterbrechungsstelle von Z_2 oben lag; Lage 2_u, dass sie unten lag.

Z_1 in Lage 3a,	$z' = 46$ cm,	$f_1 = 90$,	$f_2 = 71$.
	$z' = 10$ „	$f_1 = 76$,	$f_2 = 57$.
Lage 2^0,	$z' = 36$ „	$f_1 = 55$,	$f_2 = 55$.
Lage 1,	$z' = 18$ „	$f_1 = 70$,	$f_2 = 58$.
Lage 2^0,	$z' = 36$ „	$f_1 = 52$,	$f_2 = 52$.
Lage 2_u,	$z' = 36$ „	$f_1 = 37$,	$f_2 = 32$.
Lage 3a,	$z' = 10$ „	$f_1 = 79$,	$f_2 = 57$.
	$z' = 46$ „	$f_1 = 92$,	$f_2 = 68$.
Lage 3b,	$z' = 26$ „	$f_1 = 91$,	$f_2 = 73$.

Dass die Lagen 2^0 und 2_u verschiedene f ergeben, deutet auf eine Störung der ebenen Wellen hin, vielleicht durch die

1) Der galvanische Widerstand der Batterie B war gegen w_1 und w_2 vollkommen zu vernachlässigen.

den Resonator tragende Holzleiste. Als Mittelwerthe ergeben sich:

Lage 3a, bez. 3b: $f = 77$ Scalentheile
Lage 2, $f = 45$ „
Lage 1, $f = 64$ „

Da f_0 gleich 146 Scalentheilen war, so berechnet sich nach Formel (45)

Lage 3a, bez. 3b: $w_1 : w_2 = 0{,}90$ [1]),
Lage 2, $w_1 : w_2 = 2{,}25$,
Lage 1, $w_1 : w_2 = 1{,}29$.

Gemäss den im „theoretischen Theile" mitgetheilten Formeln (38) p. 740) müssen die Amplituden der Resonatorschwingungen in den drei Lagen proportional sein zu:

$$A_{\varepsilon+M} = 0{,}247, \quad A_M = 0{,}172, \quad A_\varepsilon = 0{,}191.$$

Multiplicirt man diese Amplituden A mit den Widerständen w_1, welche für die betreffenden Lagen beobachtet sind, so ergeben sich Zahlen, welche proportional sind zu:

$$0{,}222; \quad 0{,}387; \quad 0{,}247.$$

$A_1 . w_2$ ist also für das kleinste A am grössten, d. h. die Widerstände wachsen schneller, als die Amplituden abnehmen. Jedenfalls geht aus den Versuchen hervor, dass, entsprechend der Theorie, der benutzte Resonator am stärksten in der Lage 3 anspricht, schwächer in der Lage 1, am schwächsten in der Lage 2.

Man kann übrigens aus den Widerstandsmessungen wirklich ein Maass für die Resonatorschwingungen erhalten, wenn man eine Aichung der Widerstandsmessungen dadurch vornimmt, dass man den Resonator F von der Lage 3 des Resonators aus, in welcher F vertical steht, allmählich gegen die Verticalebene neigt. Die Intensität der Resonatorschwingungen muss dann proportional $\cos\varphi$ sein, falls φ den Neigungswinkel von F gegen die Verticalebene bezeichnet. Trägt man für alle Lagen φ die beobachteten Widerstände w_1 in einer Curve auf, so kann man aus dem Widerstande w_1 der Zehnder'schen

1) Dass $w_1 < w_2$ ist, lag daran, dass die Distanz der Glimmelectroden bei Z_1 kleiner war, als bei der Röhre Z_2. Letztere leuchtete daher auch nicht so lebhaft als Z_1.

Digitized by Google

Röhre in irgend einer Lage die zugehörige Intensität der Resonatorschwingung angeben bis auf einen allen Messungen gemeinsamen Proportionalitätsfactor.

Bei einer anderen Messungsreihe mit demselben Resonator ergab sich

Lage 3: $f = 79$ Scalentheile
Lage 2: $f = 44$ „
Lage 1: $f = 63$ „

also Werthe von f, welche sehr nahe übereinstimmen mit den oben mitgetheilten.

Es wurde auch eine Beobachtungsreihe in fortschreitenden Wellen angestellt, d. h. ohne reflectirende Metallwand. Auch der Hohlspiegel war vom Erreger entfernt. In einer Distanz $d' = 25$ cm vom Erreger waren die Ausschläge f in den Lagen 3, 2, 1 proportional zu 79, 26, 47. Die magnetische Kraft erscheint also besonders verkleinert gegenüber den früheren Messungen. Es war dies zu erwarten, da in der Nähe $d = 25$ cm am Erreger die electromagnetischen Wellen nicht als ebene angesehen werden können, und da die electrische Kraft um so mehr über die magnetische Lraft überwiegt, je näher man an den Erreger kommt.[1]) — Es war aber nicht möglich, in grösseren Differenzen d' vom Erreger zu beobachten, weil bei Fehlen des Hohlspiegels und der Metallwand die Wirkungen so schwach sind, dass der Resonator nicht mehr zum Leuchten gebracht wurde.

Der galvanische Widerstand eines luminiscirenden Gasraumes.

Für die Anstellung mancher Versuche hat es Zweck, und es bietet wohl auch einiges Interesse an sich, den galvanischen Widerstand eines durch schnelle electrische Schwingungen luminiscirenden Gasraumes zu kennen, oder besser ausgedrückt: denjenigen Widerstand, durch welchen man jenen Gasraum in electrischer Hinsicht ersetzen kann bei Hindurchsendung eines sehr schwachen Gleichstromes hoher Spannung. Dieser scheinbare Widerstand hängt von der Schnelligkeit der Unterbrechungen des den Erreger speisenden Inductoriums ab. Der scheinbare Widerstand kann eventuell auch durch eine be-

1) Vgl. H. Hertz, Wied. Ann. **36.** p. 5. 1889.

deutende Gegenkraft der Polarisation verursacht sein. Von dieser könnte man sich durch Anwendung von Wechselströmen oder einer Compensationsmethode frei machen. Ich hoffe, auf derartige Versuche an anderer Stelle zurückkommen zu können.

Der Widerstand w_2 eines luminiscirenden Gasraumes wurde nach der auf p. 758 beschriebenen electrometrischen Methode gemessen. Der Widerstand w_2 der Inductionsröhren war durch successive Verkleinerung mit einem Drahtwiderstande von 30000 Ohm verglichen.

Bei den auf p. 760 beschriebenen Versuchen betrug w_1 $230 \cdot 10^6$ Ohm. Haben f_0 und f die dort angewendeten Bedeutungen, so ist

$$w_2 = w_1 \left(\frac{f_0}{f} - 1 \right). \tag{46}$$

(In der Formel (45) der p. 762 hat f eine andere Bedeutung.) Da nach p. 760 der Maximalwerth von f in der Lage 3a des Resonators 12 Scalentheile betrug, während f_0 152 Scalentheile betrug, so ist nach (46) bei jenen Versuchen *der Minimalwerth des Widerstandes des luminiscirenden Gasraumes in der Zehnder'schen Röhre zwischen der Hauptelectrode H_1 und den Glimmelectroden G, G:*

$$w_2 = 2870 \text{ Millionen Ohm.}$$

Dabei machte der Unterbrecher (Platincontact) des Inductoriums 25 Unterbrechungen in der Secunde.

Für intensivere electrische Schwingungen wurde der scheinbare Widerstand w_2 erheblich kleiner. Ich verband die Glimmelectroden einer Zehnder'schen Röhre mit den Enden der Unterbrechungsstelle eines kreisförmigen Resonators von 70 cm Durchmesser, welcher abgestimmt war auf den Messingplatten-Erreger (vgl. oben p. 745).

Befand sich der Resonator in der Lage 2_u (Unterbrechungsstelle unten) in der Distanz $d = 1{,}5$ m vom Erreger, so war $w_2 = 700$ Millionen Ohm. In der Distanz $d = 0{,}55$ m war $w_2 = 520$ Millionen Ohm. Dabei machte der Quecksilberunterbrecher des grossen Inductoriums, welches zur Speisung dieses Erregers diente, 14 Unterbrechungen in der Secunde. Bei 9 Unterbrechungen wuchs der Widerstand w_2 von 520 auf

Digitized by Google

870 Millionen Ohm. Es ist also w_2 nahezu umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit des Interruptors; es ist nämlich $520 . 14 = 7000$, $870 . 9 = 7800$.

Da das Leuchten von Vacuumröhren bei den sogenannten Tesla'schen Versuchen sehr intensiv ist, so habe ich auch bei ihnen die Widerstände w_2 gemessen, in der Erwartung, dort wesentlich kleinere Werthe von w_2 zu finden. Dem ist aber nicht so. Ich benutzte die kürzlich von Himstedt[1]) angegebene Versuchsanordnung. Mit den Polen des Teslatransformators wurde ein Luftcondensator verbunden, dessen 15 cm im Durchmesser haltende Kreisscheiben auf 10 cm auseinandergezogen waren. Eine Zehnder'sche Röhre wurde in der Nähe dieses Condensators so aufgestellt, dass ihre Glimmelectroden parallel zu den electrischen Kraftlinien des Condensators legen. Es wurde der Widerstand w_2 des Gasraumes zwischen beiden Glimmelectroden gemessen, d. h. einer weit kürzeren Strecke, als bei den vorigen Versuchen, die sich auf den Widerstand zwischen der einen Hauptelectrode H_1 und den Glimmelectroden G, G bezogen.

In einem Abstande $d = 4{,}5$ cm der Glimmelectroden vom Rande des Luftcondensators ergab sich $w_2 = 2000$ Mill. Ohm, für $d = 1{,}5$ cm : 390 Mill. Ohm. In dieser Distanz wurde die Röhre durch einen vom Condensator ausgehenden Funken bald durchschlagen. — Diese grossen Werthe w_2 trotz der kleinen Distanz zwischen G, G und des lebhaften Leuchtens deuten an, dass der wesentliche Antheil an w_2 ein Uebergangswiderstand an den metallischen Electroden oder Polarisation ist. Darauf deutet auch noch der Versuch, dass der Widerstand w_2 zwischen den 53 cm voneinander entfernten Platinelectroden einer 2 cm im Durchmesser haltenden Röhre, deren Füllung unbekannt war, von derselben Grössenordnung war. Die Röhre wurde dadurch zum lebhaften Leuchten gebracht, dass mit den Polen des Teslatransformators zwei parallele Zinkbleche von 2 m Höhe und 1,1 m Breite verbunden wurden und die Röhre in den von den Blechen eingeschlossenen Raum gebracht wurde, mit ihrer Längsaxe parallel der Richtung der electri-

1) Himstedt, Ber. d. oberh. Gesellsch. für Natur- und Heilk. zu Giessen Nr. 30; Wied. Ann. **52.** p. 473. 1894.

schen Kraft. Die Bleche waren von der Erde isolirt. Hatten sie einen gegenseitigen Abstand $d'' = 103$ cm, so betrug der Widerstand w_2 der Röhre 420 Mill. Ohm, für $d' = 72$ cm war $w_2 = 340$ Mill. Ohm.

Diese Zahlen für w_2 sind nicht merkbar abhängig von dem Potentialgefälle des zur Widerstandsmessung benutzten Gleichstromes. So betrug bei dem letzten Versuche $w_2 = 350$ Mill. Ohm, falls die Quelle des Gleichstromes 78 Daniells betrugen. Wurden nur 30 Daniells verwendet, so beobachtete ich $w_2 = 330$ Mill. Ohm. Die Differenz gegen 350 Mill. Ohm kann in die Grenzen der Versuchsfehler fallen.

Die Capacität der Unterbrechungsstelle der Resonatoren. Nach der Formel (39) auf p. 741 im „theoretischen Theile" berechnet sich die Capacität C zwischen den Glimmelectroden der zu den Versuchen verwendeten Zehnder'schen Röhre. In den auf p. 753 genannten Versuchen ist zu setzen

$$\lambda = 63 \text{ cm}, \quad d = 4{,}0 \text{ cm}, \quad R = 0{,}1 \text{ cm}, \quad l = 21{,}6 \text{ cm}.$$

Daraus folgt nach (39)

$$C = 0{,}366 \text{ cm}.$$

In den auf p. 754 genannten Versuchen, die mit derselben Zehnder'schen Röhre angestellt sind, nur mit Benutzung einer anderen Resonatorgestalt, ist zu setzen:

$$\lambda = 72, \quad d = 5{,}9, \quad R = 0{,}1, \quad l = 25{,}0.$$

Daraus folgt nach (39)

$$C = 0{,}366 \text{ cm}.$$

Nennt man den Radius der Glimmelectroden r, ihren gegenseitigen Abstand e, so ist

$$C = \frac{r^2}{4e}.$$

r betrug 0,1 cm. Aus $C = 0{,}366$ berechnet sich daher $e = 0{,}06$ mm, was mit den thatsächlichen Verhältnissen jedenfalls nahe in Uebereinstimmung ist.

Für die Capacität C einer anderen Zehnder'schen Röhre, deren Glimmelectroden einen etwas grösseren Abstand e be-

Digitized by Google

sassen, als die hier benutzte Röhre, ergiebt sich aus Versuchen, die ich an anderer Stelle[1]) angegeben habe:

$$C = 0{,}349;\quad 0{,}294;\quad 0{,}358;\ 0{,}379.\quad \text{Mittel } 0{,}345.$$

Für die Capacität an der Unterbrechungsstelle des zu den Versuchen der p. 755 benutzten kleinen kreisförmigen Resonators ergiebt sich

$$C = 0{,}194 \text{ cm}.$$

Die Unterbrechungsstelle bestand aus einer 0,35 cm im Durchmesser haltenden Kugel und einer um hundertstel Millimeter davon abstehender Spitze.

Göttingen, Juli 1894.

---

1) P. Drude, Wied. Ann. **52.** p. 506. 1894.

Digitized by Google

9. *Erwiderung auf die Notiz des Hrn. Drude: Ueber die elliptische Polarisation*[1]*);* *von K. E. F. Schmidt.*

Die Einwände, die Drude gegen meine letzten Arbeiten erhoben hat, zwingen mich, hier noch einmal kurz auf die Fragen zurückzukommen.

Ich hatte[2]) in den Drude'schen Beobachtungen Fehler in der Bestimmung der Phasendifferenzen bis zu 0,018 Ω nachgewiesen, indem ich die Tabellen so anordnete, dass gleich weit vom Polarisationswinkel abstehende Winkelwerthe in eine Horizontallinie kamen und einen directen Vergleich ermöglichten. Drude wirft mir jetzt vor, dass der Polarisationswinkel $57^0\,20'$ für die mittlere Reihe falsch sei. Ich habe diesen Werth jedoch früher[3]) experimentell festgelegt und Drude[4]) hat ihn unbeanstandet als solchen anerkannt und bezeichnet.

Weshalb er mir jetzt Unvollständigkeit und Unrichtigkeit in diesen Zusammenstellungen vorwirft, ist mir nicht erklärlich. Ich muss daher auf meinem gemachten Einwand[5]) bestehen bleiben.

Meine Behauptung, dass die Drude'sche Versuchsanordnung fehlerhafte Resultate ergiebt, glaube ich durch Tabelle VII[6]) genügend erhärtert zu haben. Aus dieser geht hervor, dass fehlerhafte Einstellungen erst aus der Durchführung völliger Beobachtungsreihen erkannt werden. Da wir bei unseren gemeinsamen Beobachtungen nur einzelne Winkelwerthe controllirten und bei dem Azimut 45^0 beobachteten, bei welchem die Fehler weniger merklich sind, so glaube ich den Umstande, dass unsere Controllbeobachtungen mit dem Drude'schen Apparat die Drude'schen Zahlen wieder lieferten, keine grosse

1) Drude, Wied. Ann, **53.** p. 69 ff. 1894.
2) Schmidt, Wied. Ann. **51.** p. 437. 1894.
3) Schmidt, Wied. Ann. **37.** p. 304. 1889.
4) Drude, Wied. Ann. **38.** p. 283. 1889.
5) Schmidt, Wied. Ann. **51.** p. 437. 1894.
6) Schmidt, Wied. Ann. **51.** p. 428. 1894.

Digitized by Google

Bedeutung beilegen zu sollen. Dass übrigens Drude mit Hülfe des Linnemann'schen Brenners gleiche Resultate wie mit seiner Anordnung erhalten hat [1]), ist mir neu; meiner Ansicht wäre es am Platze gewesen, diese Beobachtungen in extenso zu publiciren.

Falls Drude nicht durch neue sorgfältige Versuche die Differenzen aus seinen eigenen Beobachtungsreihen entfernt, muss ich auf eine weitere Polemik verzichten. Ich selbst habe mit grösster Sorgfalt die Versuche nach den verschiedensten Richtungen variirt, um die möglichen Fehler, die Drude's oder meine Zahlen hätten beeinflussen können, herauszufinden. Ich habe gesehen, dass auch meine Königsberger Zahlen nicht fehlerfrei gewesen sind und die Gründe dafür angeben können. Die neuen Zahlen aber, die an verschiedenen Flächen eindeutig festgelegt sind, ergaben genau wie die alten, dass wesentliche Werthe der Ellipticität noch bei Winkeln auftreten, wo Drude keine Phasendifferenz mehr messen konnte.

Dass ich mit der neuen Methode ein gleiches Ellipticitätsgebiet für den Kalkspath, wie früher mit dem Compensator gefunden habe, ist hervorgehoben. [2]) Bei eingehenderer Durchsicht meiner Arbeit würde Drude dies nicht entgangen sein und er würde die von mir an anderer Stelle [3]) angewandten Worte „kleines Ellipticitätsgebiet" nicht benutzt haben, um meine neueren Resultate den älteren zu Gunsten seiner Werthe und Auffassung gegenüber zu stellen. In dem Zusammenhange auf p. 88 (Wied. Ann. 52) haben die Worte, wie leicht ersichtlich, eine ganz andere Bedeutung, als Drude ihnen beilegt.

Was endlich die Kritik der neuen Methode anlangt, so muss ich betonen, dass die Verwendung von nur einer Interferenzplatte dem Babinet'schen Compensator gegenüber den erheblichen Vorzug grösserer Sicherheit in der Justirung, die bei Versuchen, wie sie am Kalkspath durchgeführt werden müssen, absolut erforderlich ist, hat und dass der p. 73 erhobene Einwand Drude's weit mehr die Compensatormethode trifft. Dass die Methode nicht näher als $1^1/_2{}^0$ bei Spaltflächen

1) Drude, Wied. Ann. **53.** p. 72. 1894.
2) Schmidt, Wied. Ann. **51.** p. 438. 1894.
3) Schmidt, Wied. Ann. **52.** p. 90. 1894.

Digitized by Google

des Kalkspathes an den Polarisationswinkel führt, halte ich nicht für einen so integrirenden Mangel wie Drude es darstellt. Für die Bestimmung der Ellipticitätsconstanten sind alle Punkte der Curven von gleichem Werthe und es kommt nur darauf an, sie mit genügender Sicherheit festzulegen.

Den theoretischen Einwänden Drude's, die nichts neues in die Debatte bringen, habe ich nichts wesentliches zuzufügen; ich beharre hier auf meinem bisher betonten Standpunkt [1]) und überlasse es hier meinen früheren und weiteren Arbeiten, das Urtheil zu fällen.

Halle, 7. August 1894.

---

4) Schmidt, Wied. Ann. **37.** p. 371. 1889 u. **51.** p. 440. 1894.

Digitized by Google

10. *Ueber die Messung des Selbstpotentials gerader Drähte; von Oswald Prerauer.*

Die Bestimmung des Selbstpotentials (S. P.) grösserer Rollen ($p > 10^5$ cm) bietet keine Schwierigkeiten. Zur Berechnung desselben sind mehrfach Näherungsformeln aufgestellt,[1]) andererseits giebt es mehrere Methoden, nach welchen sich S. P. von Rollen experimentell bestimmen lassen, entweder durch absolute Messung[2]) oder durch Vergleich[3]) mit einem bekannten S. P. oder einer Capacität. Hingegen scheinen die Versuche zur Messung kleiner S. P. keine sicheren Resultate ergeben zu haben,[4]) obgleich gerade die *experimentelle* Bestimmung kleiner S. P. wichtig wäre, weil sich dieselben nur in den wenigsten Fällen *berechnen* lassen.

Dies geht nur für ebene lineare Leiter, welche kreisförmige oder geradlinige geometrische Figuren bilden. Bei anders gestalteten Leitern, oder wenn magnetische Metalle in Frage kommen, lässt sich das S. P. nur durch Messung be-

1) Vgl. Stephan, Wied. Ann. **22.** p. 107. 1884.

2) Maxwell, Electr. u. Magn. p. 500. Berlin 1883; Dorn, Wied. Ann. **17.** p. 773. 1882; Joubert, Compt. rend. **91.** p. 161. 1880; Roiti, N. Cim. **17.** p. 186. 1885; Kohlrausch, Wied. Ann. **31.** p. 595. 1887; M. Wien, Wied. Ann. **44.** p. 689. 1891.

3) Maxwell, Electr. u. Magn. **2.** § 757; Rayleigh, Phil. Mag. p. 867 u. f. 1886; Grätz, Wied. Ann. **50.** p. 766. 1893; Hr. Grätz hält es für einen Vorzug seiner Methode, dass bei ihm die Schwierigkeit der genauen Zeitmessung, welche anderen Methoden anhaftet, fortfällt. Hierzu ist zu bemerken, dass die von ihm citirten Methoden eine *absolute* Messung des S. P. durch Widerstands- und Zeitmessung bezwecken, also eine Zeitmessung hierbei principiell nothwendig ist. Bei Methoden, welche wie die von Herrn Grätz nur zur *Vergleichung* eines unbekannten S. P. mit einem bekannten dienen, fällt die Zeitmessung naturgemäss fort.

4) Hughes, Journ. Telegr. Eng. **15.** p. 6—26. 1886; Weber, Centralbl. f. Electrotechn. **8.** p. 162—168. 1886; Wietlisbach, desgl. **4.** p. 463—466. 1886; Rayleigh, Phil. Mag. V. **22.** p. 469. 1886. Sämmtliche Versuche sind mit dem Hörtelephon gemacht, vgl. hierüber p. 775.

stimmen. Und selbst, wo eine Berechnung möglich ist, ist sie unsicher, weil die Versuchsanordnung den der Theorie zu Grunde liegenden Bedingungen meist nicht genau entspricht.

Im Folgenden soll eine Methode angegeben werden, welche gestattet, kleine S. P. (von 100 cm bis 10000 cm) mit genügender Genauigkeit (1 Proc.) zu messen. Sie soll geprüft werden für gerade, nicht magnetische Drähte, wo die Theorie vollständig durchgeführt ist. [1])

Die Methode.

Die angewandte Methode ist die Maxwell'sche Brückenmethode zum Vergleich von S. P., die ich nach Vorschlägen von Hrn. M. Wien zur Messung kleiner S. P. brauchbar gemacht habe.

Das Princip der Maxwell'schen Methode ist folgendes: Der Zweig 1 der Brücke (Fig. 1) enthält den Widerstand w_1 und das S. P. p_1, der Zweig 2 den Widerstand w_2 und das S. P. p_2, der Zweig 3 den Widerstand w_3 und der Zweig 4 den Widerstand w_4. Die Zweige 3 und 4 haben kein merkliches S. P. [2])

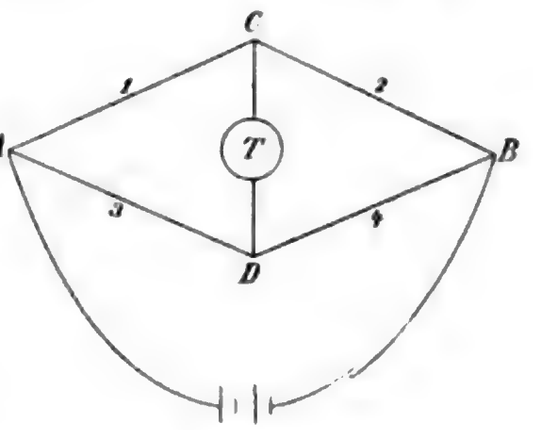


Fig. 1

Durchfliesst ein variabler Strom das Brückensystem, so

---

1) Rayleigh, Phil. Mag. V. **21.** p. 381. 1886; Wietlisbach, l. c. W. Thomson, Electrician. 1. Febr. 1889; Heaviside, Phil. Mag. (5) **22.** p. 118 und p. 273. p. 419. **23.** p. 137. 1887.

2) Die Bedingung dafür, dass die Selbstinduction der Zweige 3 u. 4 vernachlässigt werden darf, ergiebt sich aus Folgendem. Ist in allen 4 Zweigen der Brücke Selbstinduction vorhanden, so lauten die Gleichungen dafür, dass der Strom im Brückenzweig verschwindet.

$$w_1 w_4 - n^2 p_1 p_4 = w_2 w_3 - n^2 p_2 p_3$$

und

$$p_1 w_4 + p_4 w_1 = p_2 w_3 + p_3 w_2.$$

Soll p_3 und p_4 ohne Einfluss auf das Messresultat sein, so müssen die Producte $p_4 w_1$ und $p_3 w_2$ gegen $p_1 w_4$ und $p_2 w_3$ verschwinden, so dass die letzte Gleichung in die Maxwell'sche

$$p_1 w_4 = p_2 w_3$$

übergeht.

Digitized by Google

ist der Brückenzweig stromlos, wenn

$$p_1 : p_2 = w_1 : w_2 = w_3 : w_4$$

ist. Kennt man p_2 und das Verhältniss w_3/w_4 resp. w_1/w_2, so erhält man also das unbekannte S. P.

$$p_1 = p_2 \frac{w_3}{w_4} \text{ resp. } p_2 \frac{w_1}{w_2}.$$

Die Methode kann nur genaue Resultate geben, wenn die von der Selbstinduction herrührende electromotorische Kraft $p\,di/dt$ nicht klein ist gegen iw.

Bei kleinen S. P. darf man daher nicht mit einem einfachen Stromstoss und Galvanometer arbeiten, sondern muss Wechselströme anwenden und zwar von ziemlich hoher Unterbrechungszahl, da die electomotorische Kraft der Selbstinduction mit der Frequenz des Sinusstromes wächst.

Damit $p\,di/dt$ nicht klein gegen wi ist, muss ferner w nicht zu gross sein. Es darf also der Querschnitt des Leiters nicht zu klein und der specifische Widerstand des Metalles nicht zu gross sein.

Die Selbstinduction bewirkt, dass innerhalb eines Leiters die Stromlinien des Wechselstromes nicht dieselbe Vertheilung haben, wie die eines constanten Stromes; dadurch erscheint der Widerstand vergrössert, das S. P. verkleinert.

Für einen geraden Draht stellt Lord Rayleigh folgende Ausdrücke auf:

$$P' = P - \mu l \left\{ \frac{n^2 l^2 \mu^2}{48\, W^2} - \frac{13}{8640} \frac{n^4 l^4 \mu^4}{W^4} \cdots \right\}$$

$$W' = W \left\{ 1 + \frac{1}{12} \frac{n^2 l^2 \mu^2}{W^2} - \frac{1}{180} \frac{n^4 l^4 n^4}{W^4} \cdots \right\}$$

worin μ die Permeabilität, l die Länge, n die Schwingungszahl in 2π Sec., w der Widerstand für constanten Strom,

$$P = 2l \left(\log \frac{4l}{d} + \frac{\mu}{4} - 1 \right)$$

ist. Z. B. für einen 3 mm dicken Kupferdraht würde bei einer Schwingungszahl von 256 pro Secunde $(W'/W) = 1{,}00042$; bei 2560 W'/W schon $= 1{,}042$. P ändert sich viel weniger. Es ist P'/P bei 256 Schwingungen $= 1 - 0{,}0_5915$, für 2560 Schwingungen $1 - 0{,}0_3915$.

Für magnetische Drähte tritt diese Erscheinung wegen der grösseren Permeabilität in viel höherem Maasse auf.

Infolge dieser Aenderung von Widerstand und S. P. würde man bei der Brückeneinstellung nach der Maxwell'schen Methode für verschiedene Schwingungszahlen eines Sinusstromes verschiedene Einstellungen erhalten.

Dies bedingt eine principielle Schwierigkeit bei der Messung kleiner S. P., wenn man, wie üblich, als Stromquelle ein Inductorium benutzt, dessen primäre Leitung akustisch unterbrochen wird, und als Messinstrument das Hörtelephon oder ein Dynamometer anwendet. Ein solcher Inductionsstrom enthält nicht nur den Sinusstrom von der Periode der Unterbrechung, sondern nebenbei Ströme höherer Perioden, welche im Hörtelephon als Obertöne auftreten.

Die Nulleinstellung fällt für die hohen Töne nicht mit der des Grundtones zusammen. Das Minimum ist verwaschen, die Einstellung unsicher und fehlerhaft.[1]) In ähnlicher Weise wird auch die Einstellung mit dem Dynamometer beeinflusst.

Bei der folgenden Versuchsanordnung fällt diese Schwierigkeit fort. Es wurde zwar mit gewöhnlichen Wechselströmen, jedoch mit dem optischen Telephon gearbeitet. Dasselbe ist für den Ton, auf den es eingestimmt ist, mehr als 100fach empfindlicher, als für alle übrigen; die Töne höherer Perioden haben daher keinen Einfluss auf die Nulleinstellung, und man kann stets den Ausschlag Null erhalten, wenn der Strom der Grundperiode im Brückenzweig verschwindet, auch wenn noch Ströme höherer Periode vorhanden sind.[2])

Die Aenderung des Selbstpotentials durch die ungleiche Stromdichte ist, wie aus obiger Formel hervorgeht, bei der angewandten Schwingungszahl (256 in der Secunde) wenigstens bei nicht magnetischen Drähten verschwindend. Wir können daher zur Berechnung einfach die Formel

$$P = 2l\left(\log \frac{4l}{d} - 0{,}75\right)$$

benutzen.

---

1) Je dünner der Leiter ist und je grösser sein specifischer Widerstand, desto geringer ist diese Dispersion der Töne. Jedoch wird dann wegen des grossen Widerstandes, wie oben erwähnt, die Methode ungenau.

2) Vgl. hierzu M. Wien, Wied. Ann. **42.** p. 594 u. f. 1891.

Digitized by Google

Die experimentelle Anordnung.

Ein Wechselstrom, erzeugt durch ein Inductorium, dessen primäre Leitung durch eine schwingende Saite 256 Mal in der Secunde unterbrochen wurde, wurde durch eine Wheatstone'sche Brückencombination geschickt, in deren Brückenzweig sich ein optisches Telephon befand.

Zweig 1 der Brücke bestand ausschliesslich aus dem Leiter, dessen S. P. gemessen werden sollte.

Zweig 2 enthielt die Vergleichsrolle, deren S. P. bekannt und ca. 10—100 Mal so gross als das zu messende war.

Zweig 3 und Zweig 4: Widerstände mit zu vernachlässigender Selbstinduction. (Vgl. p. 773 Anmerkung.)

Die ganze Anordnung wurde so getroffen, dass erstens die nöthige Empfindlichkeit erreicht wurde, zweitens die grösste Fehlerquelle, die gegenseitige Induction der verschiedenen Brückenzweige, möglichst vermieden wurde.

Die Empfindlichkeit wurde durch geeignetes Transformiren des Hauptstromes und des Brückenzweiges erreicht.

Nach Rayleigh[1]) zeigt die Wheatstone'sche Brücke für Wechselströme die grösste Empfindlichkeit, wenn im Hauptzweige, wie im Brückenzweige der innere scheinbare Widerstand gleich dem äusseren ist, ganz analog den Bedingungen für constanten Strom.

In unserem Falle war der Widerstand der vier Brückenzweige, sowohl zwischen den Punkten *A B*, wie zwischen den Punkten *C D* sehr klein (vgl. Fig. 1). Demnach musste auch die secundäre Wickelung des Inductoriums im Hauptzweige einen sehr kleinen Widerstand besitzen und ebenso die primäre Wickelung des Inductoriums im Telephonzweige. Nähere Zahlenangaben folgen weiter unten.

Die gegenseitigen *Inductionswirkungen* wurden nach Möglichkeit vermieden, indem die angewandten Inductorien ringförmig gewickelt wurden, sodass nur wenig Kraftlinien austraten, und ferner, indem die Drähte entweder bifilar oder $\perp$ zu einander geführt wurden. Wo dies nicht möglich war, musste die Induction berechnet werden. Für gerade parallele Drähte führt die Rechnung zu verhältnissmässig einfachen

1) Rayleigh, Proc. of the Roy. Soc. 1891. p. 10.

Resultaten. Daher wurden die Drähte, wo eine ⊥ oder bifilare Anordnung nicht möglich war, parallel geleitet. Da ferner die gegenseitige Induction mit der Entfernung abnimmt, so wurde durch möglichst weite Entfernung solcher unvermeidlicher paralleler Drähte die Induction so weit als möglich herabgemindert.

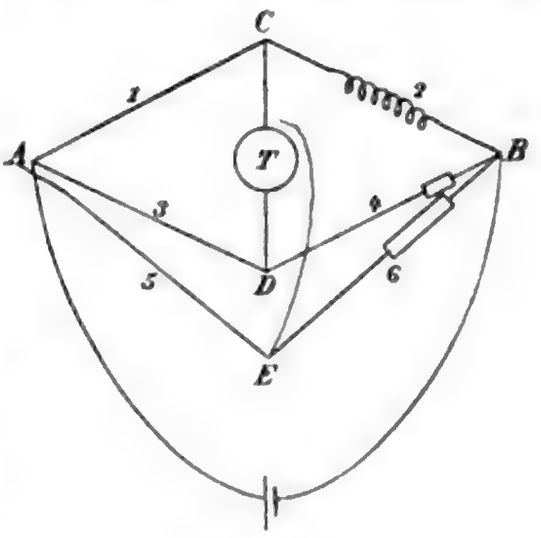


Fig. 2.

Im Folgenden sollen nun die einzelnen Zweige der Brücke genauer beschrieben werden, wie sie zur Messung des Selbstpotentials der 50 cm langen Drähte angeordnet waren.

Zweig 1. *A C* (vergl. Fig. 2 und 3). Im Zweige 1 befand sich, wie gesagt, ausschliesslich der 50 cm lange Draht, dessen

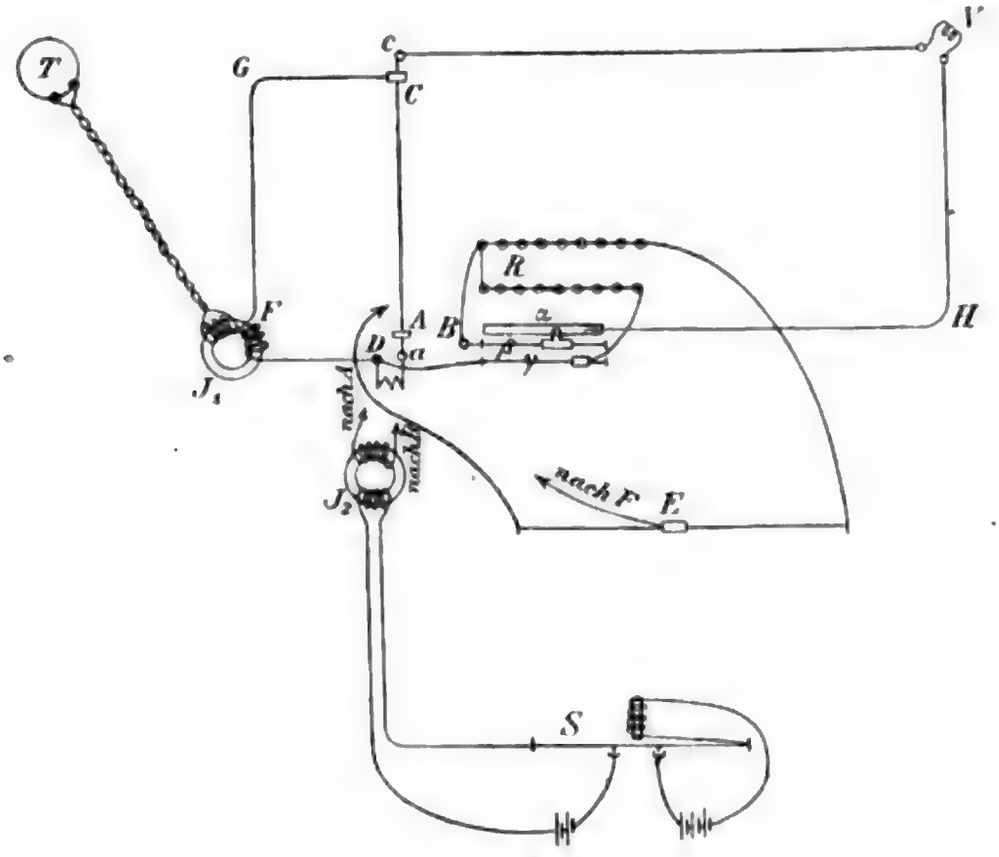


Fig. 3.

Selbstpotential gemessen werden sollte. Die Endpunkte mussten scharf begrenzt sein, sie durften z. B. nicht, wie bei Widerstandsmessungen, durch dicke Kupferklötze gebildet werden,

Digitized by Google

weil deren Selbstpotential nicht wie der Widerstand vernachlässigt werden darf.

Zu diesem Zwecke wurde von dem über 50 cm langen Draht durch fest aufgedrückte Messingschneiden ein Stück AC von genau 50 cm abgegrenzt, das den Zweig 1 bildete; die über die Schneiden hinausragenden Enden Aa und Cc gehörten zu den benachbarten Zweigen.

Zweig 2 (C, c, V, H, B) bestand aus der Vergleichsrolle, einem Widerstande, der continuirlich geändert werden konnte, und den Zuleitungen. Von c aus war senkrecht zu AC am Rande des Tisches, auf welchem die ganze Anordnung aufgebaut war, ein dicker Kupferdraht weggeführt zu einem Quecksilbernapfe, welcher den Contact mit der Vergleichsrolle V vermittelte; das andere Ende von V tauchte in einen zweiten Quecksilbernapf; von diesem aus ging zunächst parallel und gleich lang mit AC ein Draht ab, der dann bei H rechtwinklig abgebogen war und schliesslich in einer Quecksilberrinne α endete. Parallel mit dieser führt ein ca. 15 cm langer dünner Platindraht β zu dem Quecksilbernapfe B, wo Zweig 2 endet. Quecksilberrinne und Platindraht sind durch einen Schleifcontact verbunden, so dass man durch Verschieben desselben die Länge des eingeschalteten Platindrahtes, also den Widerstand von Zweig 2 continuirlich verändern konnte.

Zweig 3 (AaD) bestand aus einem bifilar gelegten Neusilberblechstreifen aD von ungefähr 0,12 S. E. Widerstand und aus dem Stücke Aa des Drahtes AC.

In *Zweig* 4 (B, R, γ, D) befand sich die Hälfte eines Stöpselrheostaten R (0,1 — 10 S. E.) und als Zusatzwiderstand ein dünner Platindraht γ mit Quecksilberschleifcontact, der gestattete, den Widerstand continuirlich zu ändern. Da der Widerstand w_3 wegen seiner Kleinheit sich schlecht bestimmen und constant halten lässt, so wurde unmittelbar nach der Einstellung der Brücke 1, 2, 3, 4 das Widerstandsverhältniss w_3/w_4 mittelst einer neuen Wheatstone'schen Brückencombination 3, 4, 5, 6 gemessen (vgl. Fig. 2). Zu diesem Zwecke mussten die Verbindungen bei C unterbrochen und der Punkt E mit dem Telephon verbunden werden. *Die Zweige* 5 und 6 bestanden aus einem Messdrahtwiderstande mit Schleifcontact und der zweiten Hälfte des oben erwähnten Rheostaten R.

Digitized by Google

Der Telephonzweig: Das Telephon war, wie schon gesagt, nicht direct in den Brückenzweig eingeschaltet, sondern der Strom wurde in geeigneter Weise transformirt. Das Inductorium, welches zum Transformiren benutzt wurde, hatte eine primäre Spule von 0,246 S. E. und eine secundäre Spule von 39 S. E. Widerstand; erstere war direct in den Brückenzweig eingeschaltet, letztere mit dem Telephon verbunden. Im Einzelnen war die Anordnung folgende (vgl. Fig. 3): Vom Quecksilbernapfe D aus führte ein Draht senkrecht zur Tischebene in die Höhe zu der primären Wickelung des 180 cm über dem Tische auf einem Stativ angebrachten Inductoriums I_1. Von dem anderen Ende der Wickelung ging ein Draht parallel mit AC ab, bog genau über C um und führte lothrecht nach C. (In der Figur ist der zu AC parallele Draht FG nicht senkrecht darüber, sondern daneben gezeichnet.) Hierdurch ist erreicht, dass der zu AC parallele Draht durch seine Entfernung nur geringe und berechenbare inducirende Wirkung auf Zweig 1 auszuüben vermag.

Die Stromzuführung: Im Hauptzweige befand sich ebenfalls ein Ringinductorium I_2, dessen primäre Spule 0,163 S. E. Widerstand hatte. Die secundäre Wickelung war mit der Brückencombination verbunden und besass mit Rücksicht auf den sehr kleinen Widerstand in der Brücke nur 0,037 S. E. Widerstand. Die beiden Eintrittsstellen des Stromes in die Brückencombination (AB) liegen dicht zusammen, und daher ist es möglich, die von der secundären Wickelung des Inductoriums ausgehenden Leitungen bifilar bis zu den genannten Punkten zu führen. Der von zwei Bunsenelementen erzeugte Primärstrom wurde durch die schwingende Saite S geschlossen und unterbrochen. Saite und Elemente standen in einem ein Stockwerk tiefer gelegenen Raum, um directe Inductions- und akustische Wirkungen auf das Telephon zu vermeiden; von da aus wurden die Drähte bifilar bis zur Decke des Beobachtungszimmers und dann senkrecht hinunter zum Inductorium I_2 geführt.

Gegenseitige Induction.

Die oben geschilderte Anordnung ist besonders in der Absicht getroffen, dass die gegenseitige Induction möglichst klein und berechenbar ist. Aus der Fig. 3 ergiebt sich, dass,

da der Zweig 4 wegen seines grossen Widerstandes ohne Einfluss ist, nur die parallelen Stücke der Zweige 1 und 2 und des Brückenzweiges (0) einander induciren. Eine einfache Berechnung zeigt, dass die Messung von p dadurch in der Weise beeinflusst wird, dass man statt p_1 $p_1 - M_{01} - M_{02} + M_{12}$ misst, worin die M die betreffenden gegenseitigen Inductionscoefficienten zwischen den Zweigen 0, 1 und 2 sind. In unserem Falle ist M_{01} der gegenseitige Inductionscoefficient zwischen den parallelen Strecken AC und FG, M_{02} zwischen den Strecken HV und FG und zwischen cC und FG. M_{12} zwischen den Strecken HV und AC und zwischen den Strecken AC und cC, wo cC in der Verlängerung von AC liegt. Dieselben lassen sich berechnen, da der mathematische Ausdruck dafür

$$\int\int \frac{ds\, ds' \cos\psi}{r}$$

sich auswerthen lässt. Für parallele gleich lange Strecken von der Länge l und dem Abstande a ergiebt die Integration für die gegenseitige Induction:

$$M = 2a - 2\sqrt{l^2 + a^2} + l \log \frac{\sqrt{l^2 + a^2} + l}{\sqrt{l^2 + a^2} - l}.$$

Liegt der Leiter in der Verlängerung des anderen und sind l und l' die bez. Längen, so wird

$$M = l \log \frac{l}{l + l'} + l' \log \frac{l'}{l + l'}.$$

Die zahlenmässige Berechnung ergiebt:

$$M_{01} + M_{12} - M_{02} = 11{,}4 - 0{,}8 - 9{,}3 = 1{,}3 \text{ cm}.$$

Diese 1,3 cm waren den Werthen hinzuzufügen, die bei der Messung der Selbstpotentiale der Drähte erhalten wurden. Diese berechnete Induction kann mit der wirklich vorhandenen nicht genau übereinstimmen, da es nicht möglich ist, die Drähte genau geometrisch zu führen und auch sonst z. B. durch Einschaltung der Inductorien und Rollen von den bei der Berechnung vorausgesetzten geraden Linien abgewichen wurde. Um nun festzustellen, wie weit der berechnete Werth der wirklich vorhandenen gegenseitigen Induction entsprach, wurde bei *einer* Drahtmessung die gegenseitige Induction dadurch stark vermehrt, dass der Draht des Brückenzweiges FG statt 195 cm nur 80 cm über dem Tisch ausgespannt wurde; dadurch

Digitized by Google

wurde $M_{01}+M_{12}-M_{02}=19{,}0$ cm. Die Differenz der bei beiden Anordnungen für den gleichen Draht unter sonst gleichen Umständen erhaltenen Resultate betrug etwas über 1 Proc. Bei der grösseren Entfernung, in welcher sich bei der ersten Anordnung die sich gegenseitig inducirenden Zweige befanden, war der Einfluss dieser Fehlerquelle geringer und konnte nur Bruchtheile eines Procentes betragen.

Vergleichsrollen.

Es muss noch die Beschreibung und Messung der Vergleichsrollen hier eingefügt werden. Die Vergleichsrollen wurden so hergestellt, das sie etwa das 10 bis 100fache des zu messenden Selbstpotentials hatten, also etwa 10^4 bis 10^5 cm.

Es wurde eine ganze Reihe dieser Rollen hergestellt mit möglichst verschiedenem Widerstand, da jede Messung zur Controlle mit zwei verschiedenen Rollen gemacht wurde. Als Beispiel sei eine dieser Rollen genau beschrieben (4 der Tabelle). Sie war aus 2 mm dickem mit Seide übersponnenem Kupferdrahte gewickelt, 5 Lagen über- und 5 Lagen nebeneinander. Der äussere Durchmesser der Rolle war 3 cm, sodass die Länge des aufgewickelten Drahtes ungefähr 170 cm betrug.

Das Selbstpotential der Rollen wurde nach der Maxwell'schen Vergleichsmethode mit einer grösseren Rolle verglichen, deren Selbstpotential absolut bestimmt wurde. Diese absolute Bestimmung erfolgte nach einer von M. Wien angegebenen Methode [1]) mit Wechselstrom und optischem Telephon und ergab als Mittel von drei Messungen:

$$1{,}039 \cdot 10^6 \text{ cm} \quad (\pm 0{,}0023 \text{ mittl. Fehler}).$$

Direct nach dieser Methode die Vergleichsrollen zu bestimmen, war nicht vortheilhaft, da der Widerstand der Rollen für die absolute Messung bekannt sein muss, der kleine Widerstand derselben aber leicht zu Fehlern Veranlassung geben konnte. Bei der Vergleichsmethode ist die Kenntniss des Widerstandes der Zweige 1 und 2 nicht erforderlich.

Bei dem Vergleich der Rollen mit der absolut gemessenen, wurde der Zweig 2 genau so wie bei der späteren Drahtmessung angeordnet, weil die Selbstinduction der Zuleitungen zur Rolle nicht vernachlässigt werden durfte.

1) M. Wien, Wied. Ann. **44**. p. 701. 1891.

Für die einzelnen Rollen fand ich folgende Werthe:

No.	1	$p = 13484$ cm
„	2	$p = 30825$ „
„	3	$p = 31690$ „
„	4	$p = 48133$ „
„	5	$p = 59632$ „
„	6	$p = 212300$ „

Gang eines Versuchs.

Zunächst wurde die Saite möglichst genau auf den Eigenton des Telephons eingestimmt, dann wählte man je nach dem Widerstande des zu messenden Drahtes eine passende Vergleichsrolle und änderte nach Einschaltung derselben in den Zweig 2 den Widerstand in Zweig 4 durch Stöpseln, bis der Ausschlag des Telephons ein Minimum zeigte. Darauf suchte man für irgend eine Stellung des Schleifcontactes β auf γ das Minimum. Dann wurde β ein wenig verschoben und wieder auf γ das Minimum gesucht. Je nach dem dasselbe kleiner oder grösser als das vorhergehende geworden war, musste β in gleicher oder entgegengesetzter Richtung weiter verschoben werden. Auf diese Weise fuhr man fort, indem man immer für eine Stellung von β auf γ das entsprechende Minimum aufsuchte, bis Null erreicht war. Je nach der Empfindlichkeit der Anordnung konnte man dann β noch eine kürzere oder weitere Strecke verschieben, innerhalb welcher man auf γ stets Null erhielt. Aus den beiden äussersten Stellungen von β wurde das Mittel genommen, β darauf eingestellt und auf γ der Nullpunkt bestimmt. Das Verhältniss w_3/w_4 wurde mit Hülfe der Zweige 5 und 6 der Brücke gemessen. Die mit der Messbrücke 5, 6 verbundene Klammer wurde auf den Draht bei A aufgesetzt, aus C sämmtliche Drähte herausgenommen, in w_6 ein passender Widerstand gezogen und mit dem Schleifcontact auf der Messbrücke der Nullpunkt bestimmt. Damit war das Verhältniss $w_3 : w_4$, also auch das der Selbstpotentiale $p_1 : p_2$ gegeben. Da p_2 bekannt war, hatte man es nur mit w_5/w_6 zu multipliciren, um p_1, das Selbstpotential des zu messenden Drahtes, zu finden.

Die mit ein und derselben Vergleichsrolle erhaltenen Werthe des Selbstpotential differiren je nach dem Wider-

stand des Drahtes um 1—5 pro Mille unter einander. Die Differenz der bei Anwendung verschiedener Vergleichsrollen gefundenen Werthe war etwas grösser, da die bei der Messung der Vergleichsrollen gemachten Fehler hinzutraten. Immerhin dürfte der Fehler das Resultats aller Messungen nur unter ungünstigen Umständen (bei sehr grossen oder sehr kleinem Widerstand der Drähte) 1 Proc. erreichen.

Beispiel.

5 mm starker Zinkdraht.

Im Zweige 2 befand sich Rolle 3 mit dem Selbstpotential 48130 cm (vgl. p. 782). Der Ausschlag des Telephons wurde ein Minimum, als im Zweig 4 10,6 S. E. gezogen waren. Die Nullstellung wurde erreicht, als 2,1 cm Platindraht in γ eingeschaltet waren; die äusserste Stellung auf β, wo der Ausschlag noch Null blieb, war $\gamma = 4$ cm.

Diesen Werthen entsprechen (in der Brücke 3, 4, 5, 6) $w_5 = 76{,}75$ cm und 77,14 cm also Mittel 76,95 und $w_6 = 170$ S. E. + 23,05 cm Brückendraht. Hieraus, da 1 cm des Brückendrahtes $= 0{,}02408$ S. E. war

$$p_1 = \frac{48130 \,.\, 76{,}35 \,.\, 0{,}02408}{170 + 23{,}05 \,.\, 0{,}024} \text{ cm} = 522{,}9 \text{ cm}.$$

Die Messung mit einer zweiten Vergleichsrolle ergab 528,7. Also das Mittel beider Messungen 525,8. Dieser Werth enthielt noch den Fehler, welcher durch die gegenseitige Induction der verschiedenen Brückenzweige aut einander verursacht war und es waren daher nach obiger Berechnung noch 1,3 cm hinzuzufügen, sodass man im ganzen 527,1 cm erhielt.

Die Resultate.

Auf gleiche Weise wie der Zinkdraht wurden noch sieben andere Drähte gemessen, welche aus den nicht magnetischen[1]) Metallen Kupfer, Messing, Aluminium bestanden und verschiedene Durchmesser besassen. Die nachfolgende Tabelle giebt die Resultate an. Zur Erläuterung derselben diene folgendes: Spalte 4 enthält die beiden mit den beiden Ver-

1) Das Selbstpotential von Drähten aus ferromagnetischen Metallen zeigte sich als in sehr hohem Maasse von der Stromstärke abhängig und bedarf einer besonderen Untersuchung.

Digitized by Google

gleichsrollen erhaltenen Werthe und das Mittel daraus. Durch Hinzufügen der von der gegenseitigen Induction herrührenden 1,3 cm, ergeben sich die Werthe der Spalte 5. In Spalte 6 steht das aus der Formel p. 775 berechnete Selbstpotential.

I Material	II Durchmesser	III Vergleichsrolle	IV Beobachtung		V Resultat	VI Berechnung	VII Differenz in %
Zink	5 mm	Nr. 4	522,99	525,8	527,1	524,1	+0,6
		„ 2	528,7				
Kupfer	1 „	„ 1	682,5	684,9	686,2	685,1	+0,16
		„ 3	687,3				
Kupfer	1,9 „	„ 2	622,0	624,6	625,9	620,6	+0,8
		„ 5	627,3				
Kupfer	3,15 „	„ 4	575,5	573,1	574,4	570,4	+0,7
		„ 6	570,7				
Kupfer	5 „	„ 6	521,4	521,4	522,7	524,1	−0,3
Aluminium	2,4 „	„ 2	595,6	595,55	596,9	597,6	−0,13
		„ 4	595,5				
Aluminium	2,9 „	„ 2	582,2	581,6	582,9	578,6	+0,7
		„ 4	581,0				
Messing	2,4 „	„ 1	587,0	588,7	590,9	597,7	−1,3
		„ 3	590,3				

Einen Fehler über 1 Proc. zeigt nur der Messingdraht. Die Einstellung war hier wegen seines hohen Widerstandes (vgl. p. 774) schon ziemlich ungenau.

Der Widerstand der gemessenen Drähte liegt zwischen $5 \cdot 10^6$ und $1{,}5 \cdot 10^7$ cm sec.$^{-1}$, also liegt das Verhältniss des S. P. zum Widerstand (P/w = Zeitconstante) zwischen 10^{-3} und $3 \cdot 10^{-5}$ sec. Es ist demnach der Beweis erbracht, dass die hier angewandte Methode empfindlich und genau genug ist, Selbstpotentiale von der Grössenordnung von 500 cm bis auf 1 Proc. zu messen bei Leitern, deren Zeitconstante innerhalb der genannten Grenze liegt. Ueber eine Reihe solcher Messungen wird in nächster Zeit von anderer Seite berichtet werden.

Schliesslich möchte ich nicht verfehlen, Hrn. Dr. Wien für seine gütige Unterstützung, sowie Hrn. Prof. Dr. Röntgen für das Interesse, das er stets meiner Arbeit zu theil werden liess, meinen besten Dank auszusprechen.

Würzburg, Phys. Inst. d. Univ. Juli 1894.

Leipzig, Metzger & Wittig.

1894. ANNALEN № 13.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 53.

1. *Ein neues Spectralphotometer; von Arthur König.*

§ 1. *Die Construction des Apparates.* Bei meinen physiologisch-optischen Untersuchungen habe ich mich zur Erzeugung monochromatisch erleuchteter Felder fast ausschliesslich der von Hrn. v. Helmholtz und Maxwell benutzten Methode bedient. Dabei zeigte sich, dass diese Methode auch zu blosser photometrischer Vergleichung den anderen demselben Zwecke dienenden mindestens gleichwerthig, vielleicht sogar überlegen ist.

Dadurch angeregt, habe ich bereits vor mehreren Jahren in der hiesigen optisch-mechanischen Werkstatt der Hrn. Fr. Schmidt und Hänsch ein Spectralphotometer ausführen lassen, welches nach den Principien dieser Methode construirt ist.[1])

Die neuerdings mit diesem Apparate gewonnenen und in der unmittelbar folgenden Abhandlung von Frl. E. Köttgen mitgetheilten Resultate erweisen seine Brauchbarkeit und veranlassen mich, ihn im Nachfolgenden ausführlich zu beschreiben.[2])

1) Der Apparat ist von dieser Firma (Berlin S. Stallschreiberstr. 4) zum Preise von 425 M. zu beziehen.

2) Die ersten vorläufigen Beschreibungen des Apparates finden sich in den Sitzungsberichten über die Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 22. Mai 1885 und 19. Mai 1886. Grössere Beobachtungsreihen haben, ausser Frl. E. Köttgen, mit dem Apparate bisher ausgeführt die Hrn. J. Stössel (Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 1888. p. 308) und O. Wiedeburg, (Ueber die Hydrodiffusion. Inaug.-Dissert. Berlin 1890 und Wied. Ann. **41.** p. 675. 1890). Die Mängel, welche der Apparat damals, besonders als Hr. J. Stössel seine Untersuchung ausführte, noch besass, sind jetzt beseitigt. Diesen beiden Herren bin ich für die Mühe, welche sie sich bei der Benutzung des Apparates gaben, zu grossem Danke verpflichtet.

Digitized by Google

Die Construction ist am besten zu übersehen, wenn wir uns den Apparat nach und nach zusammengesetzt denken und die schliesslich ziemlich verwickelte Entstehung, Anordnung und Beschaffenheit der erzeugten Spectren bereits auf den Vorstufen klar machen.

Fig. 1 stellt einen verticalen schematischen Durchschnitt durch die beiden Rohre und das Prisma eines einfachen Spectralapparates dar, bei dem die Ebene der Zeichnung zweimal einen Knick erleidet, nämlich sowohl beim Eintritt wie beim Austritt der Strahlen an dem dispergirenden Flintglasprisma *P*.

Das Collimatorrohr *C* enthält zwei übereinanderliegende, durch eine Brücke getrennte verticale Spalte s_1 und s_2, von welchen im Ocularrohre *O* die beiden Spectren σ_1 und σ_2 herrühren, die in ihrer Längsrichtung, also von Roth nach Blau hin, auf der Ebene der Zeichnung senkrecht stehen.

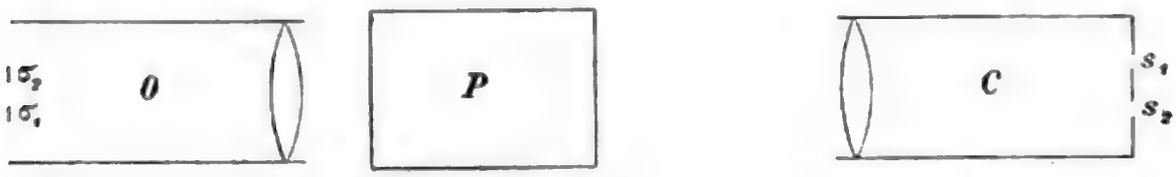


Fig. 1.

Die beiden Spalte s_1 und s_2 werden von denselben durch eine Mikrometerschraube bilateral verschiebbaren Backen gebildet und haben daher stets genau die gleiche Breite. Vor einen dieser Spalte kann ein kleines Reflexionsprisma vorgelegt werden, um das Licht einer seitlich stehenden Lichtquelle in ihn einfallen zu lassen.[1])

1) Bei Benutzung dieses auch sonst oftmals angewandten Reflexionsprismas hat sich für genauere Messungen eine Fehlerquelle ergeben, auf welche meines Wissens bisher noch nicht hingewiesen ist. Wenn nämlich die Hypotenusenfläche nicht absolut rein ist, und das ist sie infolge der adsorbirten Luftschicht und des auflagernden Staubes wohl niemals, so dringen auch von der geradeaus stehenden Lichtquelle Strahlen, freilich in sehr geringer Menge, in den durch das Prisma bedeckten Spalt und addiren sich zu den Strahlen des Vergleichslichtes. Es ist dieses dann besonders schädlich, wenn beide Lichtquellen sehr verschiedene spectrale Zusammensetzung haben. Abhülfe ist leicht geschaffen, indem man die Hypotenusenfläche des Prismas mit einem kleinen an dem Prismaträger angebrachten Schirm aus geschwärztem Messing vor den auffallenden Strahlen schützt.

Schalten wir nun zwischen dem Collimator C und dem Prisma P ein Rochon'sches Prisma R so ein (Fig. 2), dass seine innere Trennungsfläche von oben hinten nach unten vorne geht, so werden an Stelle eines jeden einzelnen der beiden Spectren zwei Spectren entstehen; und zwar sind diese senkrecht zu einander polarisirt, das eine horizontal, das andere vertical. Sie sind in der Zeichnung durch vorgesetzte $\updownarrow$ und $\leftrightarrow$ Zeichen unterschieden. Wir haben also nunmehr im ganzen vier Spectren, von denen die beiden oberen ($\updownarrow \sigma_2$ und $\leftrightarrow \sigma_2$) von dem unteren Spalt, und die beiden unteren ($\updownarrow \sigma_1$ und $\leftrightarrow \sigma_1$) von dem oberen Spalt herrühren; das erste

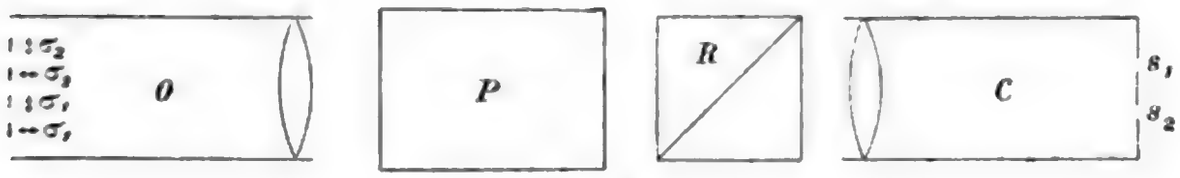


Fig. 2.

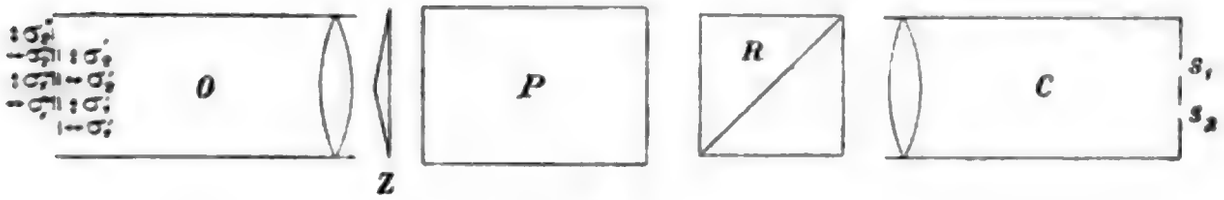


Fig. 3.

und dritte ($\updownarrow \sigma_2$ und $\updownarrow \sigma_1$) sind vertical, das zweite und vierte ($\leftrightarrow \sigma_2$ und $\leftrightarrow \sigma_1$) horizontal polarisirt.

Bringen wir nunmehr (Fig. 3) zwischen Flintglasprisma P und Ocularrohr O ein Zwillingsprisma Z, dessen beide Einzelprismen mit dem dicken Ende aneinanderstossen und dessen brechende Kanten horizontal liegen, so wird abermals jedes einzelne der bis jetzt entstandenen vier Spectren in zwei zerlegt, deren Polarisation natürlich dieselbe ist und die wir durch einfache bez. doppelte Strichelung unterscheiden wollen

Man kann nun die Winkel dieses Zwillingsprismas so wählen, dass $\leftrightarrow \sigma_2'$ auf $\updownarrow \sigma_1''$ fällt. Wie dann die übrigen, uns nicht weiter interessirenden Spectren liegen, ist in Fig. 3 angegeben, wobei aber zu bemerken ist, dass die in Wirklich-

keit alle in derselben Ebene liegenden Spectren hier der Deutlichkeit der Zeichnung halber in zwei Ebenen verlegt sind.

In der Ebene, in der sich diese Spectren befinden, ist ein Diaphragma angebracht, welches da, wo die aufeinanderfallenden Spectren $\leftarrow\!\!\rightarrow \sigma_2'$ und $\updownarrow \sigma_1''$ liegen, einen verticalen Spalt enthält, dessen Höhe geringer als die Höhe der Spectren ist. Blickt man nun durch diesen Spalt gegen das Zwillingsprisma Z hin, so sieht man dessen ganze Fläche in spectralem Lichte leuchten, die obere Hälfte in solchem Lichte, welches durch den Spalt s_2, die untere in solchem, welches durch den Spalt s_1 eingefallen ist; beide sind senkrecht zu einander polarisirt.[1]) Die Wellenlänge des Lichtes beider Felder, welche durch eine feine schwarze Linie getrennt sind, die von der mittleren Kante des Zwillingsprismas herrührt, ist genau die gleiche, wenn der Apparat genau justirt ist; sie kann für beide Felder gemeinsam geändert werden, indem man die Richtung des Ocularrohres ändert, also eine andere Spectralregion auf den erwähnten Ocularspalt fallen lässt.

Werden beide Spalte s_1 und s_2 von derselben Lichtquelle beleuchtet, so ist infolge des Verlustes durch Reflexion etc. im Innern des Apparates, worauf wir weiter unten noch näher eingehen, die Helligkeit beider Halbkreise nicht die gleiche; dasselbe ist der Fall, wenn verschiedene Lichtquellen zur Beleuchtung der beiden Spalte dienen oder wenn der eine Spalt mit einem das Licht theilweise absorbirenden Medium bedeckt wird.

Wenn man nun zwischen Auge und Ocularspalt noch ein Nicol'sches Prisma in passender Lage einschaltet, kann man beide Halbkreise in jedem Falle zu gleicher Intensität bringen. Aus der an einem Theilkreise abzulesenden Lage der Polarisationsrichtung dieses Nicol'schen Prismas zu den Polarisationsrichtungen der beiden Spectren (d. h. also den Polarisationsebenen des Rochon'schen Prismas) lässt sich dann das Verhältniss der Intensitäten der beiden Lichtquellen bez. der

1) Man kann natürlich die Grösse des Rochon'schen Prismas R und dementsprechend die brechenden Winkel des Zwillingsprismas Z auch so wählen, dass das obere Feld Licht vom oberen Spalt und das untere Feld Licht vom unteren Spalt enthält.

Absorptionscoefficient des eingeschalteten Mediums für die eingestellte Wellenlänge berechnen.

Manche Beobachter besitzen eine grössere Sicherheit bei der Einstellung der Intensität, wenn die Vergleichsfelder kleiner sind als der Kreis der Objectivlinse. Man kann dann leicht vor dem Zwillingsprisma oder dem Rochon'schen Prisma eine geeignete, am besten rechteckige Blende einsetzen.

§ 2. *Die Justirung des Apparates.* Die Justirung des Apparates erfordert ungemeine Sorgfalt, ist aber, einmal richtig ausgeführt, sehr constant, da alle Theile, auf deren Einstellung es ankommt, im Innern des Apparates liegen. Nur muss man sich hüten, einen verticalen, von oben nach unten oder von unten nach oben gehenden Druck auf das Collimator- oder Ocularrohr auszuüben.

Zur Justirung entfernt man zunächst das Rochon'sche Prisma *P* und das Zwillingsprisma *Z* aus dem Apparate.

Während dann der Collimatorspalt mit Natriumlicht beleuchtet ist, nimmt man nacheinander folgende Operationen vor:

Fig. 4.

1. Der Ocularspalt wird genau parallel dem Collimatorspalt gerichtet;

2. das Rochon'sche Prisma *R* wird so eingesetzt, dass sämmtliche vier Spaltbilder in einer Linie liegen;

3. das Zwillingsprisma wird so gerichtet, dass die Spectren, welche sich nach den Darlegungen in § 1 decken sollen, nun genau aufeinanderfallen. Wären die Spaltbilder wirklich Gerade, so wäre dieses sehr leicht; wegen der bekannten Krümmung der Spaltbilder aber kann man niemals zur völligen Deckung kommen, da die obere und untere Hälfte desselben Spaltes aufeinanderzulegen ist. Man muss daher eine solche Stellung des Zwillingsprismas wählen, dass die Schwerpunkte der beiden Spaltbilder der Schätzung nach aufeinanderfallen (vgl. Fig. 4, in der die Krümmung der grösseren Deutlichkeit halber stärker gezeichnet ist, als es der Wirklichkeit entspricht.)

Um diese Lage der Spaltbilder genauer sehen zu können, wird auf das vordere Ende des Ocularrohres eine starke Lupe aufgeschoben.

Es ist dieser Theil des Justirens von besonderer Wichtig-

keit für die Messungen in der Spectralregion von 600 $\mu\mu$ bis 580 $\mu\mu$, da hier sonst Nuancendifferenzen in den zu vergleichenden beiden Feldern auftreten, welche die Beurtheilung der Helligkeitsgleichheit sehr erschweren.

Um diese Einstellung zu controlliren bez. zu vollenden, beleuchtet man nunmehr die Spalte s_1 und s_2 mit einer leuchtenden Gasflamme, setzt das Ocularnicol vor und bringt beide Felder auf gleiche Helligkeit. Eine eventuell dann noch auftretende Verschiedenheit der Nuance muss durch geringes Drehen des Zwillingsprismas beseitigt werden.

Bei dieser selben Art der Beleuchtung begrenzt man nunmehr oben und unten den Ocularspalt durch zwei kleine später festzuklemmende Schieber so, dass in *allen* Spectralregionen das durch ihn herausgeschnittene Stück niemals den Rand des Spectrums berührt oder ihm auch nur nahe kommt. Am sichersten ist es, die Höhe des Ocularspaltes nur halb so gross zu nehmen als die Höhe der erzeugten Einzelspectren und ihn im Grünen der Höhe nach genau auf die Mitte des Spectrums fallen zu lassen; dann wird er weder am rothen noch am blauen Ende zu nahe an den Rand des Spectrums rücken. Die dispergirende Wirkung der beiden Einzelprismen des Zwillingsprismas ist zwar wegen des ungemein kleinen brechenden Winkels sehr gering, wirkt aber bei dem einen Spectrum so, dass das blaue Ende mehr nach oben, bei dem andern Spectrum jedoch nach unten abgelenkt wird. Daher fallen die Spectren mit ihren Rändern nicht ganz zusammen, decken sich aber immerhin so weit, dass es bei der erwähnten Begrenzung der Höhe des Ocularspaltes möglich ist, ihn stets mit einem gleichmässig hellen Ausschnitt aus jedem der beiden Spectren zu füllen. Zum Schlusse überzeugt man sich nochmals davon, dass durch diese Abgrenzung der Spectren die Gleichheit der Nuance in der Spectralregion von 600 $\mu\mu$ bis 580 $\mu\mu$ nicht gestört ist, sonst muss diese wieder hergestellt werden.

Die Aenderung der Wellenlänge des Lichtes muss wie bei allen Spectralphotometern durch Richtungsänderung des *Ocularrohres* geschehen, weil mit einer Richtungsänderung des Collimatorrohres stets eine Aenderung der Intensität des einfallenden Lichtes verbunden wäre. Um nun die von dem Ocularspalt durchgelassenen Wellenlängen zu bestimmen, wird

der Collimatorspalt mit K_α-, Na-, Tl-, H_β-, Sr_δ-, H_γ und K_β-Licht beleuchtet und jedesmal an einer Gradtheilung die Stellung des Ocularrohres abgelesen, bei der diese Linien in der Mitte des Ocularspaltes sich befinden, was vermittels der oben erwähnten Ocularloupe controllirt wird. Durch graphische oder rechnerische Interpolation findet man dann die für jede beliebige Wellenlänge erforderliche Einstellung des Ocularrohres.

§ 3. *Prüfung des Apparates.* Bei gleich starker Beleuchtung des oberen und unteren Collimatorspaltes würden die beiden durch den Ocularspalt sichtbaren Felder stets in gleicher Intensität J leuchten, wenn ausser der durch die Doppelbrechung in dem Rochon'schen Prisma stattfindenden Halbirung der Lichtmenge keine weiteren Verluste stattfänden. Dieses ist nun aber infolge der Reflexion der verschieden polarisirten Strahlenbündel an den Prismenflächen wohl der Fall. Bezeichnen wir den Verlust für das obere Feld mit r_0, für das untere Feld mit r_u, wobei die einfallende Lichtmenge stets gleich 1 gesetzt ist, so wird das obere Feld erleuchtet sein mit der Intensität $J(1 - r_0)$, das untere mit der Intensität $J(1 - r_u)$, und wenn wir dann durch das Ocularnicol beide Felder auf gleiche Intensität gebracht haben, so besteht die Gleichung:

$$J.(1 - r_0)\sin^2\alpha = J.(1 - r_u)\cos^2\alpha$$

oder

$$\mathrm{tg}^2\alpha = \frac{1 - r_u}{1 - r_0},$$

wobei der Winkel α vom Auslöschungspunkte des oberen Feldes an gerechnet ist.

Da sowohl r_0 wie r_u Functionen der Wellenlänge des Lichtes sind, so ist der Winkel α ebenfalls Function der Wellenlänge.

Nun sind in Wirklichkeit r_0 und r_u aber auch von der Güte der Politur der einzelnen Prismenflächen, der völligen Klarheit des Glases, des Quarzes etc. abhängig, und es werden daher die beobachteten Werthe von α sich von den theoretisch zu berechnenden, je nach der Beschaffenheit und Güte des einzelnen Apparates, mehr oder minder unterscheiden.

Es bildet aber auch die Bestimmung von α für die

verschiedenen Wellenlängen nach der bisherigen Erfahrung eine sehr empfindliche Prüfung dafür, dass der Apparat richtig justirt ist und dass in seinem Innern durch Reflexion an den Rohrwandungen kein falscher Strahlengang besteht. Beleuchtet man nämlich die Collimatorspalte einmal mit Licht, welches von einer grossen diffus erleuchteten Platte ausgeht, ein zweites Mal mit einem engbegrenzten Strahlenkegel, wechselt ferner zwischen möglichst starker und möglichst schwacher Beleuchtung, so wird sich eine fehlerhafte Justirung und eine unrichtige Einstellung der inneren Blenden dadurch bemerkbar machen, dass bei den verschiedenen Beleuchtungen sich auch eine verschiedene Abhängigkeit des Winkels α von der Wellenlänge ergiebt. Ist diese aber stets dieselbe, so sind jene Fehlerquellen nicht vorhanden. Es muss daher eine solche Reihe von Bestimmungen den Schluss jeder Justirung des Apparates bilden.

Auf die Benutzung des Apparates gehe ich nicht weiter ein, da sie für jeden mit spectralphotometrischen Bestimmungen Vertrauten sich leicht ergiebt und überdies in der unmittelbar folgenden Abhandlung von Frl. E. Köttgen für die wichtigsten Fälle eingehend dargestellt ist.

Berlin, Physik. Abtheil. d. Physiol. Instit. Aug. 1894.

2. *Untersuchung der spectralen Zusammensetzung verschiedener Lichtquellen; von Else Köttgen.*

(Hierzu Taf. IX Fig. 1—8.)

Mit dem in der unmittelbar vorangehenden Abhandlung von Hrn. Arthur König beschriebenen Photometer habe ich eine Reihe verschiedener Lichtquellen auf ihre spectrale Zusammensetzung hin untersucht. Der eine kleinere Theil der Untersuchungen enthält die Bestimmung der Flächenhelligkeit mehrerer Lichtquellen für die verschiedenen spectralen Regionen. Da sich die Flächenhelligkeit der Hefnerlampe, deren Benutzung als Vergleichslampe erwünscht gewesen wäre, nicht in der zur Ausführung der Messung erforderlichen Ausdehnung als gleichmässig erwies, so sind diese Messungen auf einen Triplexgasbrenner [1]) bezogen. Der andere grössere Theil der Untersuchung bezieht sich auf die relative spectrale Zusammensetzung, und es ist dabei die Hefnerlampe zum Vergleich benutzt worden.

Die Untersuchungen erstrecken sich auf vier Arten von Lichtquellen: Petroleumlampen, Gaslampen, einige Sorten von Gasglühlicht und fernerhin Sonnenlicht. Leider musste das electrische Licht in dieser Reihe fehlen, weil das physiologische Institut zu Berlin, in dessen physikalischer Abtheilung die vorliegende Arbeit ausgeführt worden ist, keinen Anschluss an die Berliner Electrizitätswerke hat, und im allgemeinen nur der von einer solchen Centralstelle gelieferte Strom eine für photometrische Zwecke ausreichende Constanz der Intensität hat.

§ 1. Methode der Untersuchungen.

Wir nennen die Intensität der jeweilig untersuchten spectralen Region dreier Lampen J_1, J_2 und J_3. Das Licht derjenigen Lampe, deren Intensität mit J_3 bezeichnet ist, falle durch das Reflexionsprisma ein; die anderen Lampen werden nach einander geradeaus vor das Collimatorrohr gestellt. In

1) Bezogen von F. Schmidt u. Hänsch, vgl. § 2, p. 801.

der Beschreibung des König'schen Spectralphotometers in der voraufgegangenen Abhandlung ist bei Besprechung der Constanten des Apparates darauf hingewiesen worden, dass durch Reflexion, Doppelbrechung etc. ein Theil des auffallenden Lichtes auf dem Wege zum Ocularnicol im Apparat verloren geht. Wenn die Menge des durch den Spalt einfallenden Lichtes von J_1, J_2 oder J_3 gleich 1 gesetzt wird, so nennen wir r_0 die Menge des Lichtes, welches in der genannten Weise bei J_1 oder J_2 verloren geht, r_u den entsprechenden Theil für J_3. Einer analogen Festsetzung gemäss nennen wir das durch Reflexion am total-reflectirenden Prisma verloren gehende Licht ϱ.

Durch Drehen des Nicols werden die beiden Vergleichsfelder auf gleiche Helligkeit gebracht. Wird der hierzu erforderliche Winkel α', resp. α'' vom Auslöschungspunkt für J_1 resp. J_2 an gerechnet, so ist:

$$(1) \qquad J_1(1-r_0)\sin^2\alpha' = J_3(1-r_u)(1-\varrho)\cos^2\alpha'$$

$$(2) \qquad J_2(1-r_0)\sin^2\alpha'' = J_3(1-r_u)(1-\varrho)\cos^2\alpha''.$$

folglich ist:

$$(3) \qquad \frac{J_1}{J_3} = \frac{(1-r_u)(1-\varrho)}{(1-r_0)}\operatorname{cotg}^2\alpha'$$

$$(4) \qquad \frac{J_2}{J_3} = \frac{(1-r_u)(1-\varrho)}{(1-r_0)}\operatorname{cotg}^2\alpha''.$$

Beziehen sich die beiden letzten Gleichungen auf dieselbe Wellenlänge, so fallen durch Division derselben die unbekannten Grössen r_0, r_u und ϱ fort, und wir erhalten:

$$(5) \qquad \frac{J_1}{J_2} = \frac{\operatorname{cotg}^2\alpha'}{\operatorname{cotg}^2\alpha''}.$$

Ausserdem ist aber auch J_3 weggefallen. Daraus geht zunächst hervor, dass J_3 von jeder beliebigen constanten Lichtquelle herrühren kann. Ferner können wir mit Hülfe von Gleichung (5) eine Lichtquelle durch die andere messen, indem wir J_1 auf die zu untersuchende und J_2 auf die als Einheit gewählte Lampe beziehen. Wir führen nunmehr neue Bezeichnungen ein, indem wir für J_1 von jetzt an L, und für J_2 je nachdem es sich auf die Triplexlampe oder die Hefnerlampe bezieht, T_1 resp. H und endlich für J_3, das sich auf die constante Lichtquelle bezieht, C setzen.

Digitized by Google

Bei den oben erwähnten, auf die Flächenhelligkeiten bezüglichen Messungen geht durch diese neuen Bezeichnungen unsere Gleichung (5) ohne weiteres über in:

$$\frac{L}{T} = \frac{\operatorname{cotg}^2 \alpha'}{\operatorname{cotg}^2 \alpha''}. \tag{6}$$

Bei der Untersuchung der relativen spectralen Zusammensetzung kam es mehr auf das von der gesammten Flamme als auf das von ihren einzelnen Theilen ausgehende Licht an. Auch war nicht bei allen Lichtquellen ein genügender Theil der leuchtenden Fläche so gleichmässig hell, dass man den Apparat direct auf sie hätte richten können. Deshalb schaltete ich bei allen Lichtquellen, von welchen keine Bestimmung der Flächenhelligkeit ausgeführt wurde, zwischen die Lichtquelle und den Spalt ein Mattglas ein, sodass erst das von diesem Mattglase ausgehende Licht zur Untersuchung gelangte. Da nun aber das diffus durchgehende Licht eine etwas andere spectrale Zusammensetzung hat als das auffallende, so muss diese Aenderung in Rechnung gezogen werden. Der Factor, den wir hierzu in die Formeln einführen müssen, ist das Product aus einem mit der jeweiligen spectralen Region sich ändernden Durchlässigkeitscoefficienten des Mattglases M und einer von der benutzten Lampe und deren Entfernung vom Mattglase abhängigen Constanten, die wir für die untersuchte Lampe p, für die Hefnerlampe p_h nennen wollen. Somit geht unter Berücksichtigung der inzwischen eingeführten Aenderung der Bezeichnung Gleichung (3) über in:

$$\frac{L}{C} = \frac{(1 - r_u)(1 - \varrho)}{(1 - r_0) M p} \operatorname{cotg}^2 \alpha' \tag{7}$$

und Gleichung (4) in:

$$\frac{H}{C} = \frac{(1 - r_u)(1 - \varrho)}{(1 - r_0) M p_h} \operatorname{cotg}^2 \alpha''. \tag{8}$$

Folglich ist:

$$\frac{L}{H} = \frac{p_h \cdot \operatorname{cotg}^2 \alpha'}{p \cdot \operatorname{cotg}^2 \alpha''}. \tag{9}$$

Die relative spectrale Zusammensetzung ist nun in der Weise berechnet, dass die Intensität des Lichtes von der Wellenlänge 590 $\mu\mu$ überall gleich 1 gesetzt ist. Die Grössen L, H, α' und α'' sollen sich nun einmal auf das Licht der

Digitized by Google

variablen Wellenlängen λ, das andere mal auf Licht von der Wellenlänge $590\,\mu\mu$ beziehen. Wir bezeichnen dies durch Hinzufügen der Indices λ resp. 590. Bei der relativen spectralen Zusammensetzung ergiebt sich demnach:

$$\frac{\frac{L_\lambda}{H_\lambda}}{\frac{L_{590}}{H_{590}}} = \frac{\operatorname{cotg}^2 \alpha'_\lambda \cdot \operatorname{cotg}^2 \alpha''_{590}}{\operatorname{cotg}^2 \alpha''_\lambda \cdot \operatorname{cotg}^2 \alpha'_{590}}. \tag{10}$$

Die unbekannten Grössen p_h und p fallen mithin durch diese Division fort.

Für die Lampen, deren Flächenhelligkeit in der oben erwähnten Weise gemessen worden ist, wurde nun auch die relative spectrale Zusammensetzung in Bezug auf die Hefnerlampe bestimmt. Zu dem Zweck muss in Gleichung (6) an Stelle der Triplexlampe die Hefnerlampe treten; unter Berücksichtigung der Aenderung der spectralen Zusammensetzung infolge der Benutzung des Mattglases geht Gleichung (6) über in:

$$\frac{L}{H} = \frac{M p_h \operatorname{cotg}^2 \alpha'}{\operatorname{cotg}^2 \alpha''} \tag{11}$$

und wir erhalten, indem wir den Coefficienten M ebenfalls die Indices 590 resp. λ beifügen, für die relative spectrale Zusammensetzung:

$$\frac{\frac{L_\lambda}{H_\lambda}}{\frac{L_{590}}{H_{590}}} = \frac{M_\lambda \operatorname{cotg}^2 \alpha'_\lambda \cdot \operatorname{cotg}^2 \alpha''_{590}}{M_{590} \operatorname{cotg}^2 \alpha''_\lambda \cdot \operatorname{cotg}^2 \alpha'_{590}}. \tag{12}$$

Da hier die Coefficienten M nicht fortgefallen sind, so mussten deren wirkliche Werthe oder diesen proportionale Werthe experimentell bestimmt werden.

§ 2. Anordnung der Versuche.

Als constante Lichtquelle, deren Intensität erst mit J_3 und dann mit C bezeichnet wurde, diente eine Triplexgaslampe, deren drei parallele Flammen von einem Metallcylinder umgeben sind. In einem Ansatzrohr des letzteren ist eine Convexlinse derart angebracht, dass sich die mittlere Flamme im Brennpunkt der Linse befindet. Die Stellung dieser Lampe,

Digitized by Google

deren Licht durch das total-reflectirende Prisma einfiel, war so gewählt, dass die Mitte der Linse der Mitte des durch die Lampe erleuchteten im Ocularrohr sichtbaren Feldes entsprach. Bei allen Beobachtungen, mit Ausnahme derjenigen des Sonnenlichtes, behielt die Lampe ihre Stellung unverändert bei, und als sich bei Beobachtung des Sonnenlichtes eine Veränderung als nöthig erwies, konnte die Lampe leicht wieder in ihre alte Stellung gebracht werden.

Der Triplexlampe bediente ich mich auch bei Bestimmung der durch Benutzung des Mattglases bewirkten Aenderung der spectralen Zusammensetzung. Wenn ich einmal den Apparat direct auf die Triplexlampe, das andere mal auf ein von der Triplexlampe erleuchtetes Mattglas richte, so sehe ich das erste mal auf die Mitte der Linse, das andere mal ist das Mattglas an jeder Stelle von allen Theilen der Linse erleuchtet. Würde ich, um beide Male nur denselben Theil der Linse zu benutzen, ihren Rand beim Gebrauch des Mattglases durch einen Schirm abblenden, so würde die Helligkeit des Mattglases eine zu geringe werden. Es wurde deshalb untersucht, ob das vom mittleren Theil der Linse ausgehende Licht eine andere spectrale Zusammensetzung hatte, als das von der ganzen Linse ausgehende. Die Abweichungen der beiden in Tab. I angegebenen so beobachteten Flächenhelligkeiten des Mattglases sind so gering und laufen so unregelmässig, dass man berechtigt war, den Schirm fortzulassen.

Tabelle I.

	Linsenrand abgeblendet	Linsenrand nicht abgeblendet	abgeblendet / nicht abgeblendet
670 $\mu\mu$	0,04489	0,2191	0,2049
610 „	0,04421	0,2164	0,2043
550 „	0,04290	0,2055	0,2083
490 „	0,04045	0,1963	0,2060
430 „	0,03822	0,1864	0,2050

Es wurde nun noch eine Vorkehrung getroffen, dass man stets genau dieselbe Stelle des Mattglases benutzte. Um alles fremde Licht von demselben fern zu halten, wurden sämmtliche Beobachtungen in einem Dunkelraum gemacht und Sorge

getragen, dass kein Licht von der zum Vergleich dienenden Lampe darauf fiel.

In Tab. II sind die Zahlen verzeichnet, welche die durch Benutzung des Mattglases bewirkte Aenderung der spectralen Zusammensetzung, also die Quotienten $M_\lambda p / M_{590} p = M_\lambda / M_{590}$ angeben.

Tabelle II.

Werthe von M_λ / M_{590}.

690 μμ	1,027	550 μμ	0,9810
670 „	1,023	530 „	0,9700
650 „	1.020	510 „	0,9569
630 „	1,013	490 „	0,9455
610 „	1,008	470 „	0,9299
590 „	1	450 „	0,9168
570 „	0,9924	430 „	0,9064

Bei den meisten Lampen war die Ausdehnung der Flamme so gross, dass man nicht ohne weiteres überzeugt sein konnte, dass in den Entfernungen vom Mattglase, die der ausreichenden Helligkeit des letzteren wegen allein in Betracht kamen, alle Theile der Flamme gleichmässig zur Geltung gelangten. Um zu prüfen, ob das letztere nicht thatsächlich doch der Fall war, wurde eine Petroleumlampe einmal in ungefähr 5 cm Entfernung von dem Mattglase aufgestellt, das andere mal in so grosser Entfernung, dass ihr gegenüber die Ausdehnung der Flamme nicht mehr in Betracht kam. Das Resultat der beiden hierauf bezüglichen Beobachtungsreihen ist in der folgenden Tab. III angegeben.

Tabelle III.

	Lampe nah	Lampe fern
670 μμ	0,9933	0,9909
630 „	0,9957	0,9888
590 „	1	1
550 „	1,033	1,035
510 „	1,098	1,102
470 „	1,180	1,185
430 „	1,271	1,278

Da die Abweichungen sich innerhalb der durch die Genauigkeit der Beobachtungen gezogenen Grenzen halten, so

Digitized by Google

konnte also die Entfernung der Lichtquellen vom Mattglase beliebig gewählt werden.

Es war nun noch wünschenswerth, ein Maass für die absolute Intensität der benutzten Lampen zu haben. Deshalb wurde die letztere mit Hülfe des Weber'schen Photometers bestimmt, und zwar geschah dies gewöhnlich zu Anfang und Ende einer Beobachtungsreihe. Wo sich grössere Abweichungen ergaben, ist die Differenz zwischen den beiden Bestimmungen in Procenten angegeben. Die Einheit für diese Messungen ist ebenfalls die Hefnerlampe.

Anfangs sind bei den spectralen Messungen in allen vier Quadranten je 10 Einstellungen gemacht worden; da es sich aber bald zeigte, dass durch die bei langen Beobachtungsreihen eintretende Ermüdung die Sicherheit abnahm, so wurden nachher in jedem Quadranten nur je 5 Einstellungen gemacht, ohne dass dadurch das Resultat merklich ungenauer geworden wäre.

Als Maass für die Genauigkeit der einzelnen Einstellung habe ich den wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Einstellung in Procenten der Werthe von J_1/J_3 für zwei beliebig herausgegriffene Beobachtungsreihen (Gaslampen) berechnet und das Resultat in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle IV.

Wahrscheinlicher Fehler der Einzeleinstellung.

	1. Reihe	2. Reihe		1. Reihe	2. Reihe
690 $\mu\mu$	1,08%	0,61%	550 $\mu\mu$	0,69%	0,68%
670 „	0,80%	0,36%	530 „	1,02%	0,50%
650 „	0,94%	0,68%	510 „	1,34%	0,65%
630 „	0,75%	0,84%	490 „	1,52%	1,18%
610 „	0,69%	0,82%	470 „	2,35%	1,38%
590 „	1,04%	0,97%	450 „	2,73%	2,00%
570 „	0,90%	0,58%	430 „	3,46%	2,04%

Da jedesmal mindestens 20 Einstellungen gemacht worden sind, so beträgt demnach der wahrscheinliche Fehler des Mittelwerthes höchstens den vierten bis fünften Theil der hier angegebenen Werthe.

Das Steigen des wahrscheinlichen Fehlers am blauen Ende des Spectrums ist durch die zunehmende Dunkelheit zu erklären. Auffallend ist auf den ersten Blick die Grösse des Fehlers in der Gegend von 590 $\mu\mu$; dieselbe ist jedoch da-

durch zu erklären, dass trotz wiederholter Versuche das Zwillingsprisma so genau als möglich zu justiren, die Farbe der beiden Felder nicht vollkommen gleich war, und eine geringe Farbendifferenz sich in der Gegend von 590 $\mu\mu$ am meisten bemerkbar macht, indem sich in dieser Region die Nüance so sehr schnell ändert.

Als Maass für die Genauigkeit sind ferner in der folgenden Tabelle je zwei mit der gleichen Lichtquelle ausgeführte Beobachtungsreihen angegeben, von denen das eine Paar sich auf eine Millionlampe [1]) bezieht, das andere auf eine Triplexlampe, an der die Linse durch ein Planglas ersetzt ist.

Tabelle V.

	Triplexlampe mit Planglas		Millionlampe	
690 $\mu\mu$	1,0791	1,0848		
670 „	1,0641	1,0634	0,9625	0,9656
650 „	1,0428	1,0447		
630 „	1,0220	1,0211	0,9745	0,9723
610 „	1,0063	1,0045		
590 „	1	1	1	1
570 „	1,0011	1,0020		
550 „	1,0003	1,0041	1,036	1,043
530 „	1,0066	1,0102		
510 „	1,0113	1,0178	1,093	1,096
490 „	1,0200	1,0218		
470 „	1,0248	1,0258	1,157	1,159
450 „	1,0335	1,0353		
430 „	1,0460	1,0460	1,223	1,233

§ 8. Flächenhelligkeiten verschiedener Lichtquellen, bezogen auf diejenige der Triplexlampe.

Die Flächenhelligkeiten wurden bestimmt bei einer Triplexlampe, einer Hinks'schen Duplexlampe uud einem Auer'schen Glühlicht. Wollte man die spectrale Zusammensetzung des letzteren an verschiedenen Stellen des Glühkörpers untersuchen, so musste ein gleichmässiges Gesichtsfeld hergestellt werden, d. h. ein Gesichtsfeld, in dem das Gewebe des Glüh-

1) Die geringen regelmässigen Abweichungen, welche diese mit der Millionlampe ausgeführten Beobachtungsreihen von der in Tab. VII, Reihe 7 angeführten, im langwelligen Ende des Spectrums zeigen, sind wohl daraus zu erklären, dass bei den beiden Untersuchungen verschiedene Exemplare, obschon von gleicher Grösse, benutzt worden sind

Digitized by Google

körpers nicht zu sehen war, ohne dass dabei das von den verschiedenen Theilen des letzteren ausgehende Licht zu sehr vermischt wurde. Dieser Zweck ward erreicht, indem man statt des gewöhnlichen Cylinders einen mattirten benutzte. Der Cylinder befand sich so nah an dem Glühkörper, dass man annehmen konnte, dass jeder Theil des Cylinders fast ausschliesslich von dem hinter ihm liegenden Theil des Glühkörpers erleuchtet wurde.

Die Beobachtungen geschahen an vier Stellen des Glühkörpers, die um je $9^3/_4$ mm voneinander entfernt lagen. Um sicher zu sein, dass stets die gleiche Stelle des Glühkörpers dem Spalt zugewendet sei, war die Lampe auf einem Brett befestigt, welches durch Stellschrauben sich genau vertical heben liess.

Tabelle VI.

Werthe für L / T.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
	Triplexlampe[1]) m. Planglas			Hink's Duplex Petroleum Lampe[1])	Auer'sches Glühlicht			
	gleiche Lampenhöhe		and. Lampenhöhe		Oberster Theil des Glühkörpers v. d. Spalt	$9\frac{3}{4}$ mm tiefere Stelle	$19\frac{1}{2}$ mm tiefere Stelle	Unterster Theil d. Glühkörpers v. d. Spalt
690 $\mu\mu$	1,163	1,168	1,169	1,614	0,1798	0,3803	0,6986	0,5212
670 „	1,156	1,154	1,168	1,605	0,2229	0,4594	0,8496	0,6461
650 „	1,140	1,141	1,168	1,597	0,2637	0,5459	1,018	0,7587
630 „	1,119	1,117	1,168	1,591	0,3081	0,6574	1,212	0,8875
610 „	1,105	1,102	1,170	1,588	0,3589	0,7753	1,486	1,040
590 „	1,096	1,095	1,171	1,584	0,4142	0,9069	1,688	1,230
570 „	1,093	1,093	1,173	1,589	0,4798	1,066	2,004	1,467
550 „	1,088	1,091	1,176	1,606	0,5494	1,242	2,385	1,786
530 „	1,087	1,090	1,178	1,624	0,6259	1,433	2,840	2,186
510 „	1,085	1,091	1,178	1,655	0,7083	1,633	3,343	2,730
490 „	1,088	1,089	1,177	1,688	0,7853	1,859	3,956	3,327
470 „	1,087	1,087	1,178	1,724	0,8648	2,123	4,772	4,136
450 „	1,087	1,088	1,179	1,761	0,9409	2,414	5,748	5,157
430 „	1,089	1,088	1,179	1,800	1,027	2,819	6,812	6,501

Bei den Beobachtungsreihen, deren Resultat in den Reihen 1, 2 und 3 angegeben ist, wurde die Linse der Triplexlampe durch ein planparalleles Glas ersetzt. Reihe 3 unterscheidet

1) Die Triplexgaslampe und die Duplexpetroleumlampe sind von der Firma F. Schmidt und Hänsch, Berlin, bezogen worden.

sich von den Reihen 1 und 2 nur dadurch, dass bei dieser Untersuchung die Lampenhöhe eine etwas andere war.

Beim Auer'schen Glühlicht nehmen bis auf die untere nah an der Grenze zum nichtleuchtenden Theil des Glühkörpers gelegene Stelle die Werthe vom oberen zum unteren Theil regelmässig zu. Ferner ist zu bemerken, dass die auf die untere Stelle bezügliche Beobachtungsreihe am unsichersten ist, weil sich so hart an der Grenze zum nichtleuchtenden Theil des Glühkörpers geringe Schwankungen im Gasdruck am stärksten bemerkbar machen, indem sich infolge derselben die Grenze zwischen dem leuchtenden und nichtleuchtenden Theil ein wenig verschiebt.

§ 4. Lichtquellen, deren spectrale Zusammensetzung auf diejenige der Hefnerlampe bezogen worden ist.

Die in § 3 aufgeführten Lampen, deren Flächenhelligkeit zunächst bestimmt worden ist, sind hier in der in § 1 dargelegten zweiten Form der Berechnung mit angeführt und durch einen Stern (*) von den übrigen unterschieden.

a) Petroleum- und Solaröllampen (Fig. 1).

Die stets sorgfältig gereinigten Lampen, deren Dochthöhe gut regulirt wurde, haben vor der jedesmaligen Benutzung $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde gebrannt, damit das Petroleum resp. Solaröl während der Untersuchung möglichst gleichmässig heiss war. Die Durchmesser der Brenner sind in der Tab. VII in Linien angegeben. Um die Lampen neuerer verbesserter Constructionen mit denen älterer Art vergleichen zu können, ist ein einfacher Petroleumflachbrenner mit aufgeführt.

In Fig. 1 sind einige der hier angeführten Beobachtungen graphisch so dargestellt, dass das Spectrum als Abscissenaxe, die Werthe von $(L_\lambda/A_\lambda)/(L_{590}/A_{590})$ als Ordinaten eingetragen sind. Bei 590 $\mu\mu$ ist dieser Werth stets gleich 1. Es sei gleich bemerkt, dass dieselbe Art der Darstellung in allen Figuren gewählt ist, dass sich jedoch Fig. 1 dadurch von den übrigen unterscheidet, dass der Raumersparnis halber die Ordinaten erst von 0,8 an eingetragen sind, ihr Nullpunkt also ausserhalb der Zeichnung liegt. Um den Vergleich der in den verschiedenen Tabellen aufgeführten Lichtquellen zu

erleichtern, sind in Fig. 2 und 3 einige der Curven aus den früheren Figuren und zwar von jeder Art die mit den grössten Werthen im Blauen nochmals aufgeführt.

Tabelle VII.[1])

Werthe für $(L_\lambda / H_\lambda) / (L_{590} / H_{590})$.

	1.	2.	3.	4.	5*.	6.	7.	8.
	Solarölbrenner D. R.-P. 5874	Flachbrenner	Wunderpatent-lampe	Rexbrenner-patent	Hink's Duplex-Petroleumlampe	Patentreichs-lampe.	Millionlampe D. R.-P. Nr. 4048, 63825, J. R.-G. 1918, 4230	Triumphpatent-lampe
	16‴	5‴	10‴	15‴	12‴	20‴	20‴	20‴
„690‴"	1,026	0,9921	0,9985	0,9917	1,036	0,9252	0,9680	0,9876
670 „	1,021	0,9877	0,9930	0,9900	1,022	0,9372	0,9714	0,9812
650 „	1,016	0,9857	0,9979	0,9873	1,011	0,9516	0,9727	0,9822
630 „	1,014	0,9909	0,9902	0,9891	1,005	0,9660	0,9800	0,9857
610 „	1,005	0,9957	0,9925	0,9905	1,000	0,9813	0,9878	0,9903
590 „	1	1	1	1	1	1	1	1
570 „	0,9967	1,006	1,007	1,013	1,007	1,021	1,014	1,028
550 „	0,9965	1,012	1,017	1,032	1,021	1,041	1,040	1,058
530 „	0,9974	1,020	1,030	1,053	1,040	1,069	1,066	1,097
510 „	1,003	1,029	1,042	1,079	1,068	1,097	1,095	1,149
490 „	1,008	1,041	1,060	1,104	1,095	1,121	1,126	1,196
470 „	1,016	1,062	1,080	1,131	1,124	1,155	1,159	1,253
450 „	1,030	1,073	1,101	1,163	1,159	1,187	1,196	1,309
430 „	1,046	1,091	1,120	1,192	1,196	1,221	1,236	1,372
Absolute Intensität in Hefner-Einh.	22	Breitseite 9,5, Schmalseite 8 5% Aenderung	28 9% Aenderung	32	32	46	37	56

Die in Reihe 2 der Tab. VII angegebenen Werthe sind die Mittelwerthe der beiden in Tab. V angeführten Beobachtungsreihen, welche letzteren der Reihe 1 und 2 in Tab. VI entsprechen.

Bei Bray's Standardpatent war die auf dem Brenner

1) Der Solarölbrenner und die Patentreichslampe sind von der Firma Schuster u. Baer, Berlin, die Millionlampe ist von der Firma W. Kersten Nachfolger, Berlin, die Triumphpatent-, Wunderpatent-, sowie Rexbrennerpatentlampe sind von der Firma Ehrich u. Grätz, Berlin, in dankenswerther Weise für die Untersuchung zur Verfügung gestellt worden.

angegebene absolute Intensität von 50 englischen Kerzen nicht zu erreichen. Die in umgekehrter Folge gemachten Beobachtungsreihen für diese Lampe, die einzige frei brennende, die untersucht wurde, sind wegen des unruhigen Brennens unsicherer.

b) Gaslampen (Fig. 1).

Tabelle VIII. [1])

Werthe für $(L_\lambda / H_\lambda) / (L_{590} / H_{590})$.

	1.	2.	3*.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	Triplexlampe mit Linse	Triplexlampe mit Planglas		Elster Porzellanbrenner	Siemens Präcisionsbrenner Nr. 1	Suggbrenner	Elster Wenhamlampe Nr. 2	Bray's Standardpatent		Siemens Regenerativbr. (Lampe J Nr. 4)
		Höhe 1	Höhe 2							
690 μμ	1,017	1,082	1,015	0,9423	0,9408	0,8729	0,9157			0,858
670 „	1,009	1,064	1,006	0,9498	0,9470	0,8927	0,9216	0,9003	0,8987	0,878
650 „	1,003	1,044	1,000	0,9604	0,9528	0,9141	0,9323			0,892
630 „	1,001	1,022	0,9984	0,9680	0,9701	0,9422	0,9479	0,9411	0,9423	0,923
610 „	0,9981	1,005	0,9972	0,9845	0,9816	0,9683	0,9713			0,951
590 „	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
570 „	1,004	1,002	1,006	1,018	1,021	1,032	1,033			1,061
550 „	1,008	1,002	1,012	1,044	1,042	1,077	1,070	1,110	1,119	1,142
530 „	1,015	1,008	1,021	1,071	1,071	1,139	1,131			1,241
510 „	1,022	1,015	1,028	1,104	1,102	1,208	1,205	1,310	1,305	1,383
490 „	1,028	1,021	1,033	1,125	1,133	1,297	1,322			1,562
470 „	1,033	1,025	1,040	1,161	1,168	1,386	1,483	1,630	1,574	1,764
450 „	1,042	1,034	1,049	1,193	1,209	1,500	1,661			1,969
430 „	1,053	1,046	1,060	1,226	1,244	1,656	1,871	1,957	1,972	2,234
Absolute Intensität in Hefner-Einh.	—	—	—	21	18	15	78	26		95

Die viel verbreiteten Zweilochbrenner konnten wegen unruhigen Brennens überhaupt nicht untersucht werden.

c) Gasglühlicht (Fig. 2).

Auer'sches Glühlicht. Um das Gesammtlicht eines Glühkörpers mit demjenigen eines anderen Glühkörpers vergleichen zu können, wurde der bei Bestimmung der Flächenhelligkeit

1) Ausser dem Triplexgasbrenner sind mir die bei diesen Untersuchungen benutzten Brenner von der Berliner städtischen Gasanstalt überlassen worden.

Digitized by Google

benutzte mattirte Cylinder durch einen gewöhnlichen Cylinder ersetzt, und das von dem Glühkörper ausgehende Licht diente wie bei allen anderen Lichtquellen dieser Gruppe zur Erleuchtung eines Mattglases. Die Stellung der Lampe entsprach hierbei derjenigen von Tab. VI Reihe 7 oder Tab. IX Reihe 3. Die gefundenen Werthe sind in Tab. IX Reihe 5 angegeben.

Bei unveränderter Stellung der Lampe wurde nun ein anderer Glühkörper aufgesetzt. Derselbe zeigte am ersten Tage (Tab. IX Reihe 6) eine andere spectrale Zusammensetzung wie am zweiten Tage (Tab. IX Reihe 7), nachdem die Lampe in der Zwischenzeit ununterbrochen gebrannt hatte. An allen beiden Tagen war aber die spectrale Zusammensetzung des von diesem Glühkörper ausgehenden Lichtes eine andere wie diejenige, welche bei dem Licht des ersten Glühkörpers beobachtet worden war. Die Auer'sche Lampe brannte nun noch einige Tage ununterbrochen weiter und Wiederholungen der Messung am 4. und 12. Tage des Brennens (Reihe 8 und 9) zeigen, dass vom zweiten Tage an die spectrale Zusammensetzung als constant anzusehen ist. Die Uebereinstimmung unter den Reihen 7, 8 und 9 ist, abgesehen von zwei grösseren Abweichungen im rothen Ende des Spectrums, eine gute. Es sei noch bemerkt, dass am 12. Tage, eine Stunde vor Beginn der Untersuchung, die Lampe ausgemacht und der beschlagene Cylinder gereinigt wurde.

Leuchtgassauerstofflampen. Von den beiden Leuchtgassauerstofflampen brannte der Zirkonlichtbrenner von Linnemann mit brausender Flamme; die Lampe von Wolz brennt überhaupt nur mit ruhiger Flamme. Charakteristisch ist die trotz der Verschiedenheit der glühenden Körper und der Art des Brennens hervortretende Uebereinstimmung, die namentlich im blauen Ende des Spectrums zu bemerken ist. Beim Zirkonlichtbrenner ist zum Schluss an einer geringeren Anzahl von Spectralregionen beobachtet worden, weil es sich zeigte, dass eine brausende Flamme schwer constant zu halten ist. Um die Constanz der Lampen während der Beobachtung zu prüfen, war etwas seitlich vom Spalt des Collimatorrohres ein Spiegel angebracht, an dem das Licht so reflectirt wurde, dass seine absolute Intensität beobachtet werden konnte.

Tabelle IX.

Werthe für $(L_\lambda / H_\lambda) / (L_{590} / H_{590})$.

	1*.	2*.	3*.	4*.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
	Auer'sches Glühlicht										
	Alter Glühkörper					Neuer Glühkörper				Zirkonlichtbrenner von Linnemann	Leuchtgas-Sauerstofflampe von Wolz
	Mattirter Cylinder				Gewöhnlicher Cylinder	Gewöhnlicher Cylinder					
	Oberster Theil des Glühkörpers I	$9\frac{3}{4}$ mm tiefere Stelle II	$19\frac{1}{2}$ mm tiefere Stelle III	Unterster Theil des Glühkörpers IV		1. Tag	2. Tag	4. Tag	12. Tag		
690 µµ	0,4415	0,4265	0,4208	0,4310						0,8199	0,7065
670 „	0,5430	0,5111	0,5078	0,5300	0,4890	0,6070	0,5454	0,5728	0,5483	0,8757	0,7494
650 „	0,6384	0,6035	0,6045	0,6185						0,8937	0,7967
630 „	0,7445	0,7256	0,7187	0,7223	0,7057	0,8055	0,7632	0,7650	0,7395	0,9351	0,8489
610 „	0,8649	0,8583	0,8489	0,8441							0,9105
590 „	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
570 „	1,162	1,180	1,192	1,197							1,098
550 „	1,336	1,380	1,424	1,463	1,411	1,255	1,297	1,308	1,306	1,226	1,223
530 „	1,533	1,603	1,707	1,805							1,378
510 „	1,747	1,840	2,024	2,267	1,956	1,561	1,663	1,675	1,677	1,583	1,571
490 „	1,948	2,106	2,408	2,779							1,793
470 „	2,158	2,419	2,921	3,475	2,694	1,931	2,119	2,121	2,113	2,101	2,089
450 „	2,367	2,773	3,549	4,370							2,552
430 „	2,610	3,273	4,253	5,564	3,565	2,318	2,562	2,617	2,573	3,322	3,421
Absolute Intensität in Hefner-Einh	—	—	—	—	—	—	—	—	—	78	20

Digitized by Google

Die Reihen 1, 2, 3 und 4 entsprechen den Reihen 5, 6 7 und 8 in Tab. VI; sie sind diejenigen, die in Fig. 2 als Curven dargestellt sind. Eine sehr wesentliche Verschiedenheit zeigt sich zwischen den Leuchtgassauerstofflampen und dem Auer'schen Glühlicht, das bekanntlich grünlich aussieht. Im Vergleich zu den Leuchtgassauerstofflampen hat das Auer'sche Glühlicht sehr kleine Werthe im rothen Ende des Spectrums und relativ hohe in den mittleren Regionen, namentlich denjenigen des Grünen. Die Beobachtungsreihe 2 für Auer'sches Glühlicht weicht z. B. von derjenigen des Zirkonlichtbrenners bei der Wellenlänge 430 $\mu\mu$ nur um rund $1^1/_2$ Proc. ab, bei der Wellenlänge 510 $\mu\mu$ dagegen sind die Werthe für das Auer'sche Glühlicht um 14 Proc. höher wie diejenigen für das Zirkonlicht, und in der Gegend von 670 $\mu\mu$ sind die Werthe für das Auer'sche Licht um rund 32 Proc. niedriger wie diejenigen für Zirkonlicht. Sehr anschaulich tritt die Verschiedenheit der spectralen Zusammensetzung in den Curven hervor (vgl. Fig. 2). Es zeigt sich also, dass im Auer'schen Glühlicht das Grün relativ stärker ist; ausserdem tritt infolge des mangelnden Roth das complementäre Grün in dem Gesammteindruck des Lichtes noch stärker hervor.

d) Himmels- und Sonnenlicht (Fig. 3).

Bei der Untersuchung über die spectrale Zusammensetzung des Himmelslichtes wurde der Apparat direct auf den Himmel gerichtet, sodass also das Collimatorrohr eine schräge Stellung einnahm. Die Untersuchung des directen Sonnenlichtes konnte nicht in derselben Weise stattfinden, weil durch den Apparat gesehen der scheinbare Durchmesser der Sonne ein zu kleiner ist, die Sonne also einen zu geringen Theil des Gesichtsfeldes erfüllt. Es musste für diese Untersuchung deshalb auf die Benutzung des Mattglases zurückgegriffen werden. Unter den gegebenen Verhältnissen konnte dabei im wesentlichen nur das von unten auf das Mattglas auffallende diffuse Licht abgehalten werden. Da aber gegenüber dem directen Sonnenlicht alles andere Licht nur sehr schwach ist, so durfte man das diffus auffallende Licht immerhin unberücksichtigt lassen.

Es ist natürlich, dass bei diesen Untersuchungen nicht dieselbe Genauigkeit erzielt werden konnte wie bei den

übrigen. Der erste und hauptsächlichste Grund hierfür liegt in der Veränderlichkeit des untersuchten Lichtes selbst und der dadurch nothwendigen Beschränkung der Einstellungen (je drei Einstellungen in zwei benachbarten Quadranten). Diese Einschränkung war um so nothwendiger, als theils zur Prüfung der Constanz des Lichtes, theils um von kleineren Schwankungen in der absoluten Intensität unabhängig zu werden, unmittelbar vor und nach der Beobachtung in einer jeden spectralen Region das Licht von der Wellenlänge 590 $\mu\mu$ gemessen wurde. Es sei hier gleich bemerkt, dass nur bei Untersuchung des blauen Himmelslichtes die Beobachtungen in der Region von 590 $\mu\mu$ so constant waren, dass man die Werthe von L_λ durch den Mittelwerth aller über die ganze Beobachtungszeit vertheilten Messungen von L_{590} dividiren konnte. In allen anderen Fällen ist jeder Werth von L_λ durch den Mittelwerth der unmittelbar vorangehenden und folgenden Messungen von L_{590} dividirt worden.

Ein weiterer Grund für die grössere Ungenauigkeit dieser Beobachtungsreihen gegenüber den früheren liegt darin, dass die zum Vergleich dienende Triplexlampe vor jeder Untersuchung neu aufgestellt werden musste. Weil das Fensterglas das Licht polarisirt, so mussten ferner die Beobachtungen bei offenem Fenster gemacht werden, wodurch ein geringes Flackern der Triplexlampe unvermeidlich wurde.

Die Beobachtung des Sonnenlichtes wurde an einem Tage ausgeführt, an dem die Sonne zwischen Wolken hervorschien. Die Beobachtungen in den verschiedenen spectralen Regionen geschehen unabhängig von der Reihenfolge im Spectrum. An dem ersten Beobachtungstage musste die Beobachtung abgebrochen werden, ehe in der Region von 450 $\mu\mu$ beobachtet worden war, weil die Sonne hinter Wolken verschwand (Tab. X Reihe 4). Es wurde deshalb die Beobachtung an einem anderen Tage wieder aufgenommen (Tab. X Reihe 5 und Fig. 3). Die Abweichungen unter diesen beiden Beobachtungsreihen sind dadurch zu erklären, dass die Bewölkung des Himmels, deren Einwirkung bei Benutzung des Mattglases nicht ganz zu vermeiden war, sowohl während der Beobachtungszeit sich änderte, als sie auch von einem Tage zum anderen etwas verschieden war.

Digitized by Google

Tabelle X.

Werthe für $(L_\lambda / H_\lambda) / (L_{590} / (H_{590})$.

	1.	2.	3.	4.	5.
	Blauer Himmel	Schleier-wolken	Weisse Wolken	Sonne	
690 $\mu\mu$	0,2059	0,2523	0,3651	0,3064	0,3033
670 „	0,3007	0,3319	0,4638	0,3569	0,3882
650 „	0,3960	0,4310	0,5621	0,4488	0,4833
630 „	0,5304	0,5714	0,6859	0,6039	0,6193
610 „	0,7406	0,7607	0,8184	0,7868	0,8014
590 „	1	1	1	1	1
570 „	1,582	1,573	1,560	1,340	1,345
550 „	2,316	2,237	2,141	1,868	1,865
530 „	3,494	3,219	2,946	2,537	2,581
510 „	5,750	4,815	4,304	3,681	3,629
490 „	9,411	7,388	6,652	5,559	5,475
470 „	18,17	13,34	11,87	8,653	8,786
450 „	33,95	24,53	19,85	—	13,598
430 „	61,63	36,52	30,73	19,180	19,738

Alle auf das Himmels- und Sonnenlicht bezüglichen Beobachtungen sind in der ersten Hälfte des August 1893 gemacht.

§ 5.

Von früheren spectral-photometrischen Untersuchungen, die einen Vergleich mit den von mir ausgeführten gestatten, ist zunächst eine von Hrn. H. C. Vogel[1]) zu erwähnen; dieselbe gibt Werthe für Petroleum|Sonne an, bei denen 555 $\mu\mu = 100$ gesetzt worden ist.

Um einen Vergleich der Resultate zu erleichtern, habe ch die in Tab. VII Reihe 2 angegebenen Werthe für einen Petroleumflachbrenner durch die in Tab. X Reihe 5 aufgeführten Werthe für Sonnenlicht dividirt, an den Wellenlängen, wo Hr. Vogel beobachtet hat, die Werthe abgelesen und diese so reducirt, dass 550 $\mu\mu = 100$ wurde. Die Abweichungen zwischen den von Hrn. Vogel und mir ausgeführten Beobachtungen, die in der folgenden Tabelle in Procenten angegeben sind, beruhen wahrscheinlich zum Theil auf einem wirklichen Unterschiede des untersuchten Sonnenlichtes; dann

1) H. C. Vogel, Resultate spectral-photometrischer Untersuchungen. Berl. Monatsber. 1880. p. 801.

lässt eine Aufzeichnung der Vogel'schen Werthe erkennen, dass wohl die Beobachtung in der Gegend von 426 $\mu\mu$, vielleicht auch diejenige in der Gegend von 630 $\mu\mu$ unrichtig ist.

Tabelle XI.

Petroleum.

	Sonne		
	Vogel'sche Werthe	Meine Werthe	Abweichungen der Vogel'schen Werthe
633 $\mu\mu$	282	279	− 17%
600 „	175	188	− 7 „
555 „	100	100	± 0 „
517 „	52	53,8	− 3 „
486 „	27	29,4	− 8 „
464 „	18	17,6	+ 2 „
444 „	11	11,8	− 7 „
426 „	10	9,2	+ 9 „

Tabelle XII.

	Beobachtungen v. Crova u. Lagarde	Meine Beobachtungen	
	Sonne / Carcellampe	Himmelslicht / Hefnerlampe	Schleierwolke / Hefnerlampe
680 $\mu\mu$	0,359	0,285	0,337
660 „	0,438	0,401	0,439
640 „	0,583	0,535	0,573
620 „	0,794	0,722	0,755
600 „	1	1	1
580 „	3,52	1,40	1,39
560 „	10,74	2,25	2,17
540 „	5,30	3,26	2,98
520 „	5,41	5,06	4,57
500 „	6,27	8,61	6,94
480 „	14,30	15,12	11,27

Ausserdem liegen noch Beobachtungen der Hrn. Crova und Lagarde[1]) über Sonnenlicht vor, aus denen sich für die spectrale Region von 580 $\mu\mu$ bis 540 $\mu\mu$ ganz unmögliche Werthe ergeben, wie die Zusammenstellung in Tab. XII zeigt. Dieselbe enthält in der ersten Columne die von den Hrn. Crova und Lagarde angegebenen Werthe für Sonnenlicht,

1) A. Crova u. Lagarde, Compt. rend. **93.** p. 959—961. 1881.

Digitized by Google

dividirt durch die gleichfalls von ihnen angeführten Werthe für die Carcellampe und zum Vergleich in der zweiten und dritten Columne die für die betreffenden spectralen Gegenden durch Interpolation gefundenen Werthe zweier in Tab. X Reihe 1 und 2 angegebenen, von mir ausgeführten Beobachtungsreihen.

Bei relativ so hohen Werthen im Gelblichgrünen und Grünen, wie Crova und Lagarde sie angeben, müsste uns nämlich das Sonnenlicht ganz grün erscheinen.

Zum Schluss sage ich Hrn. Prof. A. König für die Anregung und freundliche Unterstützung dieser Arbeit, ferner dem Director der Berliner städtischen Gasanstalt, Hrn. Fischer, und den oben genannten Firmen für die bereitwillige Ueberlassung von Lampen meinen besten Dank.

Berlin, Physiol. Abth. des Physik. Instituts. April 1894.

3. *Die Dispersion des Fluorits und die Ketteler'sche Theorie der Dispersion; von F. Paschen.*

(Hierzu Taf. IX Fig. 4.)

Zum Zwecke genauer Wellenlängenmessungen im ultrarothen Spectralgebiete habe ich die Wellenlängenscala des Spectrums eines Flussspathprismas so genau festgelegt, wie ich es mit den mir zur Verfügung stehenden Mitteln vermochte, und diese Messung kürzlich publicirt.[1]) Die Bestimmungen reichen bis zu der Wellenlänge 9,429 μ. Da das Prisma sich dabei stets in der Minimalstellung befand, ergaben sich mit Hülfe des brechenden Winkels auch die Brechungsexponenten und zwar im allgemeinen mit einem Fehler, welcher wenige Einheiten der fünften Decimalen nicht überschreitet.

Trotzdem es mir nicht unmöglich scheint, mit grösseren Mitteln eine noch weitergehende Genauigkeit zu erzielen, dürfte schon das Erreichte ein brauchbares Material abgeben, um die Theorien der Dispersion bezüglich ihrer Brauchbarkeit im ultrarothen Gebiete einer ziemlich scharfen Prüfung zu unterziehen.

Es kommt dazu, dass die Brechungsexponenten des Flussspathes auch im sichtbaren und ultravioletten Spectralgebiete mit ungefähr derselben Genauigkeit bekannt sind, sodass ein Beobachtungsmaterial zur Verfügung steht, welches sich über das Spectralgebiet von der Wellenlänge 0,1856 μ bis zu derjenigen 9,429 μ erstreckt.

Meine Arbeit enthält schon die Prüfung der sogenannten Briot'schen Dispersionsformel, d. h. derjenigen Formel, welche Ketteler aus der Neumann'schen Theorie abgeleitet hat, die man aber gewöhnlich die Briot'sche nennt.

Es ergab sich das Resultat, dass diese Formel nicht geeignet ist, den Beobachtungen gerecht zu werden. Stellt man durch geeignete Constanten den Anschluss an die Beobachtungen

1) F. Paschen, Wied. Ann. **53.** p. 301. 1894. In dieser Abhandlung sind folgende Druckfehler stehen geblieben: p. 314 Z. 20 v. o. lies „ausgemessenen" statt „ausgeblendeten"; p. 320 Z. 5 v. o. lies „Energiecurve" statt „Energiequelle"; p. 333 Z. 21 v. u. lies „nach einigen" statt „in einigen".

Digitized by Google

im ultravioletten, sichtbaren und ersten ultrarothen Spectralgebiete her, so weicht die Formel im weiteren Ultraroth mehr und mehr und bei langen Wellen ausserordentlich stark ab. Es lassen sich auf keine Weise Constanten für die Formel finden, welche überall im Spectrum einen genügenden Anschluss an die Beobachtungen erzwingen. Bezüglich der Begründung dieser Thatsache verweise ich auf meine citirte Arbeit p. 329—332.

Zugleich ergab sich, dass mit den so erhaltenen starken Abweichungen im Ultraroth eine Absorption in der Substanz des Prismas parallel geht, welche da beginnt, wo die Abweichungen anfangen stärker zu wachsen, und die nach langen Wellen hin ebenfalls an Stärke zunimmt. Wir sind also dabei in grosse Nähe eines Spectralgebietes gelangt, für welches die Substanz nicht mehr als ein vollkommen durchsichtiges Medium betrachtet werden kann.

Die der Briot'schen Formel zu Grunde liegende ältere Theorie nimmt bekanntlich noch nicht an, dass die Körpertheilchen durch Lichtwellen, also durch schwingende Aethertheilchen, in Mitschwingungen versetzt werden. Sie bezieht sich demgemäss nur auf völlig durchsichtige Körper. Der Einfluss der Absorption auf die Dispersion und die anomale Dispersion ist nach ihr nicht zu erklären. Wir können daher von vorn herein nicht erwarten, dass diese Formel auch noch in der Nähe eines Absorptionsgebietes brauchbar bleibt.

Es lässt sich in der That zeigen, dass das Glied, welches der Briot'schen Formel fehlt, um sie zum Anschluss an die Beobachtungen zu bringen, ein solches ist, welches die ältere Neumann'sche Theorie überhaupt nicht ergiebt, sondern zu welchem erst die neueren Theorien führen, welche den Zusammenhang zwischen der Absorption und der Refraction dadurch herstellen, dass sie ein Mitschwingen der Körpermolecüle annehmen und diesbezügliche Kräfte, die also in den Absorptionsstellen erhebliche Beträge erreichen, in das System der älteren Gleichungen einfügen. Die Endgleichungen der Dispersion, zu denen Ketteler auf solche Weise gelangt ist, werde ich dabei im Folgenden zu Grunde legen.

Zunächst soll nachgewiesen werden, welcher Mangel der Briot'schen Formel bezüglich ihrer Anwendung auf die Be-

obachtungen am Flussspath anhaftet. Die Briot'sche Formel lautet:

$$\frac{1}{n^2} = -d\,l^{-4} - b\,l^{-2} + a + c\,l^2.$$

n bedeutet den Brechungsexponenten, l die Wellenlänge in der Prismensubstanz, oder, wenn λ die Wellenlänge derselben Lichtbewegung im Vacuum vorstellt, $l = (\lambda/n)$. d, b, a und c sind Constanten.

Mit den von Carvallo berechneten numerischen Constanten:

$$a = 0{,}490335 \qquad b = 0{,}000713835$$
$$c = 0{,}001584 \qquad d = 0{,}000001042$$

schliesst sich die Formel von 0,2 bis 1,8 μ den Beobachtungen an, wie aus meiner Arbeit p. 328 ersichtlich ist. Die Abweichungen bei längeren Wellen befolgen ein einfaches Gesetz, welches folgende Tabelle illustrirt. Sie enthält die Wellenlänge λ, den der Formel entsprechenden Brechungsexponenten „n ber.“, die daraus gebildeten Werthe $l^4 = (\lambda/n)^4$, ferner Werthe von $1/n^2$, welche berechnet sind 1. aus den beobachteten n ($1/n^2$ beob.), 2. aus den nach der Formel mit obigen Constanten berechneten Brechungsexponenten n ($1/n^2$ ber.); in der letzten Columne schliesslich die Differenz dieser 2 Werthe $1/n^2$ dividirt durch die vierte Potenz von l, also den Ausdruck:

$$\Delta(1/n^2)/l^4 = \frac{\frac{1}{n^2}\text{ beob.} - \frac{1}{n^2}\text{ ber.}}{l^4}.$$

λ	n ber.	l^4	$\frac{1}{n^2}$ beob.	$\frac{1}{n^2}$ ber.	$\Delta\frac{1}{n^2}$ 0,00	$\frac{\Delta\frac{1}{n^2}}{l^4}$ 0,00000
4,4199	1,40592	97,7	0,506153	0,505920	0233	2386
4,7146	1,40280	127,6	0,508433	0,508166	0265	2092
5,0092	1,39949	164,2	0,510919	0,510574	0345	2102
5,3039	1,39597	208,4	0,513632	0,513151	0481	2308
5,5985	1,39224	261,5	0,516492	0,515904	0588	2249
5,8932	1,38830	324,7	0,519656	0,518839	0817	2515
6,4825	1,37978	487,3	0,526342	0,525268	1074	2204
7,0718	1,37038	709,4	0,534306	0,532495	1811	2554
7,6612	1,36011	1006,7	0,543275	0,540571	2704	2686
8,2505	1,34893	1399,4	0,553243	0,549570	3673	2625
8,8398	1,33680	1912,4	0,564651	0,559587	5064	2649
9,4291	1,32372	2574,6	0,577441	0,570696	6475	2620

Digitized by Google

Die letzte Spalte dieser Zusammenstellung führt Zahlen, welche nahezu constant sind. Für die längeren Wellen, für welche die Berechnung des fraglichen Werthes genauer ist, wird die Constanz sogar eine vollkommene.

Fügt man also der Briot'schen Formel ein Glied $+ \varepsilon l^4$ an, so schliesst sie sich im Ultraroth den Beobachtungen an. Behalten die übrigen Constanten die obigen, von Carvallo für sie berechneten Werthe, so muss ε den Zahlenwerth 0,00000263 haben. Die Formel würde dann nur noch in dem Gebiete von 1,8 μ bis 3 μ ein wenig abweichen. Durch eine geringe Variation in den Zahlenwerthen von a, b, c und ε lassen sich aber für diese Constanten Werthe berechnen, welche einen völligen Anschluss an die gesammten Beobachtungen ergeben, d. h. einen Anschluss bis auf wenige Einheiten der fünften Decimalstelle im Werthe von n. Den Beweis hierfür will ich übergehen, da dies aus dem Schlusse des Aufsatzes ohnehin hervorgehen wird.

Es wird hierdurch natürlich, wie immer bei ähnlichen Fragen, nur die Zweckmässigkeit, nicht aber die Nothwendigkeit der Hinzunahme eines Gliedes εl^4 zu der vierconstantigen Briot'schen Formel erwiesen. Denn wir können von vornherein nichts darüber sagen, ob sich nicht eine andere Function von l finden lässt, deren Hinzunahme zu der Formel denselben Effect hat, zumal, wenn man bedenkt, dass die Grössenordnung der anderen vier Constanten an keinerlei Schranken gebunden zu sein braucht.

Es fragt sich nun, wie sich die Dispersionstheorien zu der Hinzufügung eines Gliedes stellen, welches die vierte Potenz von der Wellenlänge enthält. Zunächst lässt sich zeigen, dass die ältere Neumann'sche Theorie ein solches Glied nicht ergiebt. Aus der Ableitung, welche Ketteler[1]) für die Briot'sche Formel gibt, geht hervor, dass sich für sie ein Ausdruck ((15) bei Ketteler) berechnet von der Form:

$$\frac{1}{n^2} = - K l^2 + A - \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} - + \ldots$$

Er enthält wohl noch beliebig viele Potenzen von $1/l^2$, welche sicher nicht dasselbe leisten wie die Potenz l^4, und uns daher

1) Ketteler, Theoret. Optik p. 24 u. 25.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS
Digitized by Google

nichts nützen können; aber er enthält keine weitere Function, die einem Gliede $+ \varepsilon l^4$ gleichwerthig sein könnte.

Die Briot'sche Formel mit vier Constanten ist von Ketteler [1]) selbst durch umfangreiche Rechnungen geprüft und für das damals vorliegende Beobachtungsmaterial ausserordentlich brauchbar gefunden. Ketteler bezeichnet dort jedes weitere Glied als überflüssig. Allein alle die Messungen, an denen Ketteler diese Prüfung vollzog, Messungen an Gläsern, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Kalkspath, Quarz, Arragonit etc. reichten nach Roth hin niemals bis in die Nähe von Absorptionsgebieten.

Nachdem wir gesehen haben, dass die ältere Neumann'sche Theorie uns im Stiche lässt, thun wir gut, uns an Theorien zu halten, welche den Einfluss der Absorption auf die Dispersionscurve rechnerisch verfolgen. Die Ketteler'sche Theorie ergiebt für den Brechungsexponenten n die folgenden Gleichungen [1]):

$$\text{(I)} \quad n^2 - k_0^2 - a^2 = \sum \frac{M(\lambda^2 - \Delta^2)}{(\lambda^2 - \Delta^2)^2 + g^2\lambda^2} \; ; \quad 2nk_0 = \sum \frac{Mg\lambda}{(\lambda^2 - \Delta^2)^2 + g^2\lambda^2}.$$

a^2, Δ und g sind Constanten, k_0 bedeutet den Extinctionscoefficienten und die einzelnen Summanden beziehen sich auf einzelne Absorptionsgebiete, die in beliebiger Zahl vorhanden sein können.

Das zu untersuchende Beobachtungsmaterial über die Dispersion des Fluorits liegt zwischen zwei Absorptionsgebieten, von denen das eine im Ultraviolett, das andere im Ultraroth zu supponiren sind. Wir haben hierfür also zwei der Summanden der Formel (I) zu berücksichtigen.

Im Ultraviolett sind keine Absorptionsgebiete des Fluorits experimentell ermittelt; dagegen habe ich gezeigt, dass im Ultraroth eine schon aus den Messungen von W. H. Julius bekannte Absorption bei ca. 7 μ beginnt. Diese Absorption habe ich etwa bis 9,7 μ quantitativ verfolgt. Es ist daher zunächst die Grösse der Werthe k_0 hier festzustellen. In

1) Ketteler, Pogg. Ann. **140.** p. 1. 1870.

2) Genau dieselben zwei Gleichungen hat Ketteler neuerdings auch aus der electromagnetischen Dispersionstheorie von v. Helmholtz abgeleitet (Wied. Ann. **49.** p. 382. 1893). Vgl. hierzu ferner P. Drude. Physik des Aethers p. 518—534.

Digitized by Google

meiner Dispersionsarbeit findet sich der Lichtverlust in einer 4,056 mm dicken Fluoritplatte. Aus den dort angeführten Zahlen ergiebt sich die Absorption a, wenn man von ihnen den Betrag 5,7 Proc. abzieht, welcher dem Lichtverluste durch Reflexionen und Schlieren etc. entspricht. Aus a berechnet sich der Extinctionscoefficient k_0 der Formel (I) nach der Gleichung:

$$k_0 = \frac{1}{d \log e} \frac{\lambda}{4\pi} \log \frac{1}{1-a}.$$

d ist die Dicke der Schicht, also 4,056 mm, e die Basis der natürlichen Logarithmen, λ die Wellenlänge in Millimetern. In der folgenden Zusammenstellung finden sich die Berechnungen meines Beobachtungsmateriales für die in Betracht kommenden Wellenlängen.

λ mm	a	$\log \frac{1}{1-a}$	k_0	k_0^2
0,00			0,0000	$0{,}0_8$
76612	0,024	0,0106	0367	0013
82505	0,083	0,0376	1402	0196
88398	0,183	0,0878	3506	1229
94291	0,313	0,1630	6940	4818

Die Werthe k_0^2 sind, wie man sieht, höchstens von der Grösse $0{,}0_8 5$. Da die Werthe n^2 nur bis auf einige Einheiten der fünften Decimalen sicher sind, so können wir diejenigen k_0^2 für die Rechnung völlig vernachlässigen. Die Ketteler'schen Dispersionsgleichungen (I) reduciren sich daher für unseren Fall auf eine einzige Gleichung mit zwei Summanden und von der Form:

$$\text{(II)} \qquad n^2 - a^2 = -\frac{M_1(\lambda_1^2 - \lambda^2)}{(\lambda_1^2 - \lambda^2)^2 + g_2\lambda^2} + \frac{M_2(\lambda^2 - \lambda_2^2)}{(\lambda^2 - \lambda_2^2)^2 + g_2\lambda^2}.$$

Von den rechts stehenden zwei Gliedern bezieht sich das erstere mit $\lambda_1 > \lambda$ auf ein Absorptionsgebiet im Ultraroth mit der Wellenlänge λ_1 der stärksten Absorption, das zweite Glied mit $\lambda_2 < \lambda$ rührt her von einem Absorptionsgebiet im Ultraviolett mit der Stelle λ_2 der grössten Absorption.

In Taf. IX Fig. 4 findet sich ein solches Spectralgebiet mit der zugehörigen Dispersionscurve skizzirt. Die schattirten Stellen bei λ_1 und λ_2 stellen die zwei Absorptionsgebiete dar. Die ausgezogene Linie hat den durch die Formel (II) (für die Absorptionsstellen selbst durch die For-

mel (I)) bestimmten Verlauf (einen Verlauf, welchen Ketteler auch experimentell für den Absorptionsstreifen von alkoholischen Cyaninlösungen bestimmt hat.[1]) Bei den verdünnteren dieser Lösungen konnte er thatsächlich durch die ganze Breite des Absorptionsstreifens hindurch die Dispersion verfolgen.)

Die Grössen g_1 und g_2 bedeuten die sogenannten Reibungscoefficienten der Ketteler'schen Theorie, die nur da wirksam werden, wo die Lichtschwingungen die Körpermolecüle zu lebhafterem Mitschwingen veranlassen. Sie erreichen dementsprechend erst in den Absorptionsstellen selber endliche Werthe. Die vergleichenden Bestimmungen Ketteler's über die Refraction und Absorption alkoholischer Cyaninlösungen ergaben in dem Absorptionsstreifen Werthe von g^2 von der Grössenordnung $^1/_{1000}$. In grösserer Ferne von der Mitte der Absorption ist g^2 sehr klein. Vernachlässigen wir die g^2 für unseren Fall, so schreibt sich die Ketteler'sche Gleichung in der Form:

$$\text{(III)} \qquad n^2 - a^2 = -\frac{M_1}{\lambda_1^2 - \lambda^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}.$$

Die dieser Formel entsprechende Curve besteht aus vier Hyperbelästen, welche in der Figur durch die punktirten Linien rechts und links von den Absorptionsstreifen angedeutet sind, und von denen die beiden mittleren mit einer mehr oder weniger ausgeprägten Inflexionsstelle in einander übergehen. Von a bis b würde sich so ungefähr der Gültigkeitsbereich der Formel (III) erstrecken, da in diesem Intervalle die vollständigen Formeln (I) und (II) keinen anderen Verlauf ergeben.

Die Ausdrücke rechts in der Formel (III) lassen sich auch nach Potenzen von λ^2 resp. λ^{-2} entwickeln.[2]) So entsteht die mit (III) identische unendliche Reihe:

$$\text{(IV)} \qquad n^2 - a^2 = -A - B\lambda^2 - C\lambda^4 - \ldots + \alpha\lambda^{-2} + \beta\lambda^{-4} + \ldots$$

Hieraus ist ersichtlich, dass Ketteler's Theorie nicht nur, wie die Neumann'sche zu steigenden Potenzen von λ^{-2},

1) Ketteler, Wied. Ann. **12.** p. 481. 1881 und **15.** p. 337. 1882; Theoret. Opt. p. 559—635.

2) Da $\lambda_1^2 > \lambda^2 > \lambda_2^2$ ist, entsteht nämlich die Doppelreihe:

$$n^2 - a^2 = -M_1 \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \lambda^{+2\nu} \lambda_1^{-2(\nu+1)} + M_2 \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \lambda_2^{+2\nu} \lambda^{-2(\nu+1)}$$

Digitized by Google

sondern auch zu steigenden Potenzen von λ^2 führt. Ketteler hat seine Formel meist in der Form:

$$(V) \qquad n^2 - a^2 = \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - k\lambda^2$$

an der Erfahrung geprüft. Diese Form hat sich dabei für durchsichtige Medien im allgemeinen ebenso zweckmässig gezeigt, wie die Briot'sche. Dies ist von vorneherein infolge der ähnlichen Form der beiden Ausdrücke plausibel. Es ist gleichgültig, ob man λ oder l als Variable betrachtet. Die Uebereinstimmung der Ketteler'schen Form (V) kann also gar nichts für die Zweckmässigkeit der neueren Theorie beweisen, da ja die ältere Theorie zu einer stets ebenso zweckmässigen Formel führt. Für vollkommen durchsichtige Medien ergiebt eben die Ketteler'sche Theorie nichts anderes, als die ältere Theorie. Diese Gebiete sind zur Prüfung der neuen Theorie daher nicht geeignet.

Die Entscheidung für seine Theorie hat Ketteler bezüglich der Dispersion dadurch herbeigeführt, dass er vergleichende Bestimmungen über die Absorption und Dispersion an Medien mit Absorptionsgebieten anstellte und diese Messung mit der vollständigen Gleichung (I) confrontirte. Es hat sich dabei eine völlige Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung herausgestellt, die sogar soweit ging, dass sich aus Absorptionsbestimmungen dieselben Werthe für die Dispersionsconstanten M berechneten, wie aus den entsprechenden Bestimmungen der Dispersion. [1])

In ganz anderer Weise entscheidet nun das vorhandene Beobachtungsmaterial über die Dispersion des Fluorites gegen die ältere und für die Ketteler'sche Theorie:

Genau, wie die Briot'sche Formel sich nur bis zu einer gewissen Spectralgegend diesen Beobachtungen fügt, so auch die Ketteler'sche Gleichung (5). Wie die Briot'sche Formel durch Hinzunahme eines Gliedes εl^4 zum Anschluss an die Beobachtungen zu bringen ist, so auch die Ketteler'sche Gleichung (V) durch Hinzunahme eines Gliedes $h\lambda^4$, sodass sie also wird:

$$(VI) \qquad n^2 - a^2 = \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - k\lambda^2 - h\lambda^4.$$

1) Vgl. Ketteler, Theor. Optik. p. 590—592.

Digitized by Google

Während aber die ältere Neumann'sche Theorie ein solches Glied nicht ergiebt, sieht man an der Form (IV) der Ketteler'schen Endgleichung, dass die neuere Theorie zu einem Ausdrucke führt, der beliebig viele Potenzen von λ^2 enthalten darf.

Die folgende Tabelle enthält den Beweis für das soeben Gesagte. Das über Flussspath vorhandene gesammte sichere Beobachtungsmaterial ist hier verglichen erstens mit Formel (5), zweitens mit den Formeln (VI) und (III). Zu dem ersteren Zweck sind die Constanten der Formel (V) so bestimmt, dass diese Formel sich über ein möglichst grosses Gebiet anschliesst. Das leisten die folgenden Werthe der Constanten:

Formel V.

$a^2 = 2{,}03944 \quad M_2 = 0{,}006047$
$k = 0{,}003287 \quad \lambda_2^2 = 0{,}0092217$.

Man sieht an der Tabelle, dass damit bis etwa 5 μ ein guter Anschluss erzielt ist. Ebenso weit lässt sich auch die Briot'sche Formel zum Anschluss bringen, wenn man Carvallo's Constanten etwas verändert. Die grossen Abweichungen jenseits 5 μ, die ebenso auch bei der Briot'schen Formel eintreten, zeigen, wie sehr hier diese Formeln in die Brüche gehen, und wie verfehlt es wäre, etwa die Messungen bis 5 μ im Sinne dieser Formel extrapoliren zu wollen, wenn man jenseit 5 μ keine Bestimmungen gemacht hätte.

Die nächste Spalte enthält die nach der Formel VI berechneten Werthe, wenn die Constanten dieser Formel folgende Werthe haben:

Formel VI.

$a^2 = 2{,}03906 \quad M_2 = 0{,}006125$
$k = 0{,}0032055 \quad \lambda_2^2 = 0{,}008884$
$h = 0{,}000002855$

Fast genau die gleichen Werthe wie aus Formel (VI) mit diesen Constanten berechnen sich nach der Formel (III) mit folgenden Constanten (vgl. die letzte Spalte der Tabelle):

Formel III.

$a^2 = 6{,}09104 \quad M_1$[1]$) = 5099{,}15$
$\lambda_1^2 = 1258{,}47 \quad (\lambda_1 = 35{,}475\ \mu) \quad M_2$[1]$) = 0{,}00612093$
$\lambda_2^2 = 0{,}008884 \quad (\lambda_2 = 0{,}094256\ \mu)$

1) Als „Dispersionsconstanten" berechnen sich danach:
$D_1 = M_1/\lambda_1^2 = 4{,}05186$ und $D_2 = M_2/\lambda_2^2 = 0{,}68897$.

Digitized by Google

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung dieser Ketteler'schen Formeln im ganzen durchmessenen Spectralgebiete von 0,1856 μ bis 9,4291 μ hin eine vollständige.

Es spricht dies gewiss sehr für die ausserordentliche Zweckmässigkeit der Dispersionstheorie von Ketteler.

Wellenl. μ	n beob.	n berechnet						Beobachter
		Formel V	Δn 0,000	Formel VI	Δn 0,000	Formel III	$n\,\Delta$ 0,000	
0,1856	1,50940	1,50965	−25	1,50949	−09	1,50946	−06	Sarasin
0,1931 [1]	1,50205 [1]	1,50159	+46	1,50153	+52	1,50152	+53	„
0,19881	1,49629	1,49628	+01	1,49627	+03	1,49627	+02	„
0,20243	1,49326	1,49323	+03	1,49324	+02	1,49324	+02	„
0,20610	1,49041	1,49034	+07	1,49038	+03	1,49039	+02	„
0,20988	1,48765	1,48758	+07	1,48765	±00	1,48765	±00	„
0,21441	1,48462	1,48453	+09	1,48461	+01	1,48461	+01	„
0,21935	1,47150	1,48147	+03	1,48157	−07	1,48153	−03	„
0,22645	1,47762	1,47752	+10	1,47763	−01	1,47763	−01	„
0,23125	1,47517	1,47510	+07	1,47521	−04	1,47522	−05	„
0,25713	1,46476	1,46476	±00	1,46488	−12	1,46489	−13	„
0,27467	1,45958	1,45962	−04	1,45974	−16	1,45975	−17	„
0,32525	1,44987	1,44973	+14	1,44980	+07	1,44983	+04	„
0,34015	1,44775	1,44770	+05	1,44777	−02	1,44778	−03	„
0,34655	1,44697	1,44692	+05	1,44697	±00	1,44701	−04	„
0,36009	1,44535	1,44542	−07	1,44546	−11	1,44549	−14	„
0,39681	1,44214	1,44212	+02	1,44215	−01	1,44217	−03	„
0,41012	1,44121	1,44116	+05	1,44117	+04	1,44119	+02	„
0,48607	1,43713	1,43712	+01	1,43709	+04	1,43713	±00	Paschen
0,58930	1,43393	1,43394	−01	1,43389	+04	1,43392	+01	„
0,637	1,43292	1,43296	−04	1,43290	+02	1,43292	±00	Carvallo
0,65618	1,43257	1,43261	−04	1,43255	+02	1,43259	−02	Sarasin
0,68671	1,43200	1,43213	−13	1,43206	−06	1,43209	−09	„
0,700	1,43192	1,43193	−01	1,43183	+09	1,43189	+03	Carvallo
0,71836	1,43157	1,43166	−09	1 43160	−03	4,43163	−07	Sarasin
0,76040	1,43101	1,43114	−13	1,43107	−06	1,43109	−08	„
0,777	1,43096	1,43095	+01	1,43088	+08	1,43092	+04	Carvallo
0,878	1,42996	1,42998	−02	1,42991	+05	1,42994	+02	„
0,8840	1,42996	1,42993	+03	1,42986	+10	1,42989	+07	Paschen
1,009	1,42904	1,42902	+02	1,42894	+10	1,42897	+07	Carvallo
1,1786	1,42799	1,42803	−04	1,42795	+04	1,42799	±00	Paschen
1,187	1,42804	1,42798	+06	1,42790	+14	1,42794	+10	Carvallo
1,3751	1,42699	1,42704	−05	1,42697	+02	1,42700	−01	Paschen
1,444	1,42676	1,42671	+05	1,42665	+11	1,42669	+07	Carvallo
1,4733	1,42653	1,42657	−04	1,42651	+02	1,42653	±00	Paschen
1,5715	1,42607	1,42611	−04	1,42605	+02	1,42608	−01	„
1,6206	1,42592	1,42588	+04	1,42582	+10	1,42584	+08	„
1,7680	1,42517	1,42517	±00	1,42512	+05	1,42515	+02	„

1) Diese Beobachtung von Sarasin fällt sehr heraus. Sie enthält wohl einen Beobachtungsfehler.

Wellenl. μ	n beob.	n berechnet						Beobachter
		Formel V	Δn 0,000	Formel VI	Δn 0,000	Formel III	Δn 0,000	
1,849[1])	1,42460	1,42478	−18	1,42474	−14	1,42476	−16	Carvallo
1,9153	1,42438	1,42444	−06	1,42441	−03	1,42443	−05	Paschen
1,9644	1,42412	1,42420	−08	1,42416	−04	1,42418	−06	„
2,0626	1,42363	1,42369	−06	1,42366	−03	1,42369	−06	„
2,1608	1,42317	1,42316	+01	1,42315	+02	1,42317	±00	„
2,2100	1,42297	1,42290	+07	1,42288	+09	1,42290	+07	„
2,3573	1,42208	1,42210	−02	1,42207	+01	1,42208	±00	„
2,5537	1,42092	1,42089	+03	1,42090	+02	1,42092	±00	„
2,6519	1,42015	1,42028	−13	1,42030	−15	1,42031	−16	„
2,7502	1,41969	1,41964	+05	1,41967	+02	1,41968	+01	„
2,9466	1,41823	1,41831	−08	1,41835	−13	1,41836	−13	„
3,1430	1,41704	1,41689	+15	1,41695	+09	1,41695	−09	„
3,2413	1,41608	1,41615	−07	1,41621	−13	1,41620	−12	„
3,5359	1,41378	1,41380	−02	1,41387	−09	1,41386	−08	„
3,8306	1,41121	1,41125	−03	1,41132	−10	1,41131	−09	„
4,1250	1,40850	1,40850	±00	1,40856	−06	1,40854	−04	„
4,4199	1,40559	1,40554	+05	1,40558	+01	1,40556	+03	„
4,7147	1,40244	1,40237	+07	1,40238	+06	1,40235	+09	„
5,0092	1,39902	1,39900	+02	1,39895	+07	1,39893	−09	„
5,3039	1,39532	1,39542	−10	1,39529	+03	1,39526	+06	„
5,5985	1,39145	1,39162	−17	1,39140	+05	1,39137	+08	„
5,8932	1,38721	1,38761	−40	1,38725	−04	1,38718	+03	„
6,4825	1,37837	1,37893	−56	1,37821	+16	1,37818	+19	„
7,0718	1,36808	1,36938	−130	1,36811	−03	1,36807	+01	„
7,6612	1,35672	1,35890	−218	1,35690	−18	1,35686	−14	„
8,2505	1,34444	1,34751	−307	1,34452	−08	1,34446	−02	„
8,8398	1,33079	1,33517	−438	1,33088	−09	1,33076	±00	„
9,4291[2])	1,31612[2])	1,32184	−572	1,31589	−23	1,31576	+36	„

1) Diese Beobachtung ist von Carvallo selbst als unsicher bezeichnet.

2) Von den acht Beobachtungen bei dieser grössten Wellenlänge wichen zwei unsichere stärker nach oben ab. Lässt man sie fort, so folgt als Mittel aus den sechs übrigen der Werth $n = 1{,}31593$. Doch ist ein solches Verfahren wohl nicht ganz gerecht gegen die zwei Beobachtungen. Ich will also nur bemerken, dass die Differenz von 23 bez. 36 Einheiten der fünften Decimale von n 1,1 bez. 1,7 Minuten in der Minimalablenkung entspricht, während die grösste Abweichung unter den acht beobachteten Minimalablenkungen fünf Minuten betrug.

Anm. bei der Correctur: In einer neuen Arbeit (Wied. Ann. **53**. p. 273. 1894) hat Hr. H. Rubens mit einer, wie es scheint, besseren Spectralanordnung, aber immer noch mit dem selbst gemachten Gitter, die Dispersion des Fluorits bis 8,95 μ bestimmt; aber leider weichen seine Bestimmungen sehr von den meinigen ab. Rubens findet bis ins Absorptionsgebiet hinein die Formel V gültig und hält das für eine Bestätigung der Ketteler-Helmholtz'schen Theorie. Ich bleibe dem gegenüber bei den von mir im Obigen abgeleiteten Schlüssen und halte meine Beobachtungen für genauer.

Hannover, September 1894.

Digitized by Google

4. *Ist es möglich, die Erscheinungen der Dispersion des Lichtes künstlich nachzubilden? Theorie der gegenseitigen Beeinflussung von Pendel und Luft; von E. Ketteler.*

H. v. Helmholtz hat im Jahre 1874 seine mechanische Theorie der Farbenzerstreuung aufgestellt und als Ergebniss derselben für die Abhängigkeit zwischen Brechungsexponent und Schwingungsdauer einen Ausdruck gewonnen, welcher mir in mehrfacher Hinsicht mit der Erfahrung nicht verträglich schien. Ich habe daher 1883 für das Zusammenschwingen von Aether und Molecülen anders gebaute Bewegungsgleichungen proponirt, und diese haben zu einem Dispersionsgesetz geführt, welches unter einer gewissen vereinfachenden Beschränkung [1]) genau mit derjenigen Form übereinstimmt, welche H. v. Helmholtz neuerdings (1893) aus den Principien der electromagnetischen Lichttheorie abgeleitet hat [2])

Sowohl mit dem einen wie mit dem anderen dieser Ausdrücke stehen die mannigfachsten Erfahrungen an durchsichtigen und theilweise durchsichtigen (mit electiver Absorption begabten) Medien in Uebereinstimmung. Insbesondere habe ich für Cyaninlösungen den Nachweis führen können, das nicht bloss die Refractionscurve, sondern auch die Absorptionscurve den von der Erfahrung verlangten, sich gegenseitig bedingenden Gang zeigen, und dass sich bei gegebener Lage des Absorptionsmaximums die Dispersionsconstante aus blossen Refractionsbestimmungen wie aus blossen Absorptionsbestimmungen identisch gleich berechnet. [3])

---

1) Es ist dann nämlich in der von mir gegebenen Gleichung:

$$\frac{d^2\varrho}{dt^2} - C'\frac{d^2\varrho'}{dt^2} = \mathfrak{e}\frac{d^2\varrho}{dx^2} + \mathfrak{b}\,m'\varrho'$$

die Constante $C' = 0$ zu nehmen. Vgl. Ketteler, Wied. Ann. **49.** p. 382. 1893.

2) v. Helmholtz, Wied. Ann. **48.** p. 389. 1893.

3) Ketteler, Theoretische Optik, gegründet auf das Bessel-Sellmeier'sche Princip. Braunschweig 1885. p. 586—637. Vgl. auch

Nun hat man bekanntlich seit längerer Zeit mit Glück und Geschick eine Reihe von electromagnetischen Vorgängen durch mechanische Apparate nachgebildet und so dieselben nicht bloss veranschaulicht, sondern auch eine grössere Klärung der schwierigen Grundlage der Theorie zuwege gebracht. Dahin gehören die mannigfachen beachtungswerthen Bestrebungen von Maxwell, Boltzmann, Ebert u. a. Andererseits hat H. v. Helmholtz seine mechanische Ableitung der Dispersion auf der Vorstellung der akustischen Resonanz begründet, und ebenso habe ich selber die aerodynamische Beeinflussung der Pendelschwingungen als brauchbares Analogon herangezogen. Es lässt sich daher vermuthen, dass man den gesammten Dispersionsvorgang ebenfalls durch rein mechanische Mittel nachbilden, und dass dabei insbesondere das Zusammenschwingen von Aether und Molecülen etwa durch ein gegenseitiges Einwirken von Luft- und Pendelwellen ersetzt werden könne.

Eine derartige Untersuchung kann sich freilich auf eine nach dieser Richtung genügend ausgebildete, streng mathematische Pendeltheorie nicht stützen, denn eine solche liegt meines Wissens bisher nicht vor. Obwohl nämlich das Problem des in Luft schwingenden Pendels seit Bessel von hervorragenden Mathematikern und Physikern behandelt worden ist, hat man doch bisher zu einfachen Gesetzen in geschlossener Form noch nicht vordringen, vielmehr über allgemeine Reihenentwickelungen kaum hinauskommen können. Vielleicht liegt eben die Ursache in dem bisherigen Mangel einer bestimmten, technisch als ausführbar gedachten Construction, welche vermöge der durchsichtigen Klarheit ihres Aufbaues über gewisse Schwierigkeiten der Conception gewissermaassen spielend hinweghebt.

Es möge denn jetzt für unseren Zweck die folgende Einrichtung getroffen sein. Eine beiderseits offene Röhre von Holz, mehrere Meter lang und von einem mehrere Quadratdecimeter betragenden Querschnitt enthalte Luft, und diese könne vom einen Ende her mittelst eines durch Schwungrad

---

Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 481. 1881 und Ketteler u. Pulfrich Wied. Ann. 15. p. 337. 1882.

und Kurbel bewegten Kolbens in leidlich genaue Sinusschwingungen versetzt werden. Durch die Mitte der Deckplatte der Röhre soll der Länge nach ein schmaler Schlitz oder besser eine Reihe von kurzen Schlitzen laufen, die dazu bestimmt sind, die Aufhängedrähte ebenso vieler gleicher Pendel durch sich hindurchzulassen. Die zur Längsrichtung der Röhre senkrechten Drehaxen mögen durch ein mit derselben verbundenes Gestell getragen werden, die Pendelkörper endlich seien hergestellt aus einer den Querschnitt nahezu ausfüllenden Platte von geringer Dicke und von passendem Gewicht. Der Abstand zwischen zwei auf einander folgenden Pendeln betrage einige Centimeter, und es sei die ganze Röhre mit solchen erfüllt.

Wird dann der Kolben in Oscillation versetzt, so pflanzen sich theils durch die Pendelmaterie, theils durch die dazwischen liegende Luft Systeme von Wellen fort, welche allmählich nach einem kurzen veränderlichen Zustand den ganzen Inhalt der Röhre in einen stationären Zustand sogenannter erzwungener Schwingungen überführen. Luft und Pendel schwingen dabei mit gleicher Periode, aber im allgemeinen ungleicher Amplitude, und die Geschwindigkeit, mit welcher sich diese erzwungenen Wellen ausbreiten, wird abhängig von der Schwingungsdauer. Bei diesem Vorgang erscheint sozusagen die Masse der Luft zum Theil mit der Masse der Pendel belastet, und zur elastischen Kraft der Luft addirt sich zum Theil die Druckkraft der verschobenen Pendel, während die Reibungskräfte der letzteren dämpfend auf die Schwingungen einwirken. Alle diese Schwingungen sind natürlich streng longitudinal.

Um von der beschriebenen Vorrichtung zu Medien zu gelangen, die man vielleicht mit einigem Recht als dielastische oder diakustische bezeichnen könnte, denke ich mir den Pendelkörper, der bisher eine plattenförmige Gestalt hatte, in zwei sich ergänzende regelmässige Stabgitter zerschnitten und nun beide hinter einander an gleichen Aufhängedrähten derart in die Röhre eingesetzt, dass die jetzt verdoppelte Zahl der Pendel gerade den halben früheren Abstand hat.

Entsprechend den Vorstellungen Sellmeier's werden dann auch in der so modificirten Vorrichtung erzwungene Schwin-

gungen und Wellen zu Stande kommen. Wir werden für dieselben begreiflicher Weise die nämlichen Bewegungsgleichungen und ebenso die nämlichen Beziehungen zwischen Fortpflanzungsgeschwindigkeit, Schwingungsdauer und Amplituden in Anspruch nehmen dürfen, wie für die frühere Apparatform. Wenn bei der jetzigen Anordnung einerseits eine Continuität der Bewegungen aller Lufttheilchen erzielt wird, so kann begreiflicher Weise andererseits von streng longitudinal geradlinigen Ausweichungen nur mehr theilweise die Rede sein; im allgemeinen werden die Lufttheilchen in mehr oder weniger krummlinigen Bahnen hin- und hergleiten. Man wird indess von dieser Unregelmässigkeit im einzelnen Querschnitte absehen und ihr nach wie vor eine mittlere geradlinige Weglänge substituiren dürfen. Dass sich übrigens die Form der Pendel noch in der verschiedensten Weise weiter modificiren lasse, dürfte einleuchten; von Wichtigkeit ist, dass jede beliebige zur Längsrichtung der Röhre parallele Gerade gleichviel Pendelmaterie schneide.

Ich stelle mir im Folgenden die Aufgabe, die Bewegungsgleichungen von Luft und Pendeln für den besprochenen stationären Zustand und zwar unter Anlehnung an die zuerst beschriebene Apparatform aufzustellen. Dabei wird angenommen, dass die Schwingungsausschläge nahezu unendlich klein seien, und dass die Abstände der successiven Pendel gegenüber den in Betracht kommenden Wellenlängen verschwinden.

Dies vorausgesetzt, werde der Querschnitt der Röhre gleich 1 genommen, und betrachten wir ihre Längsrichtung als Axe der z. Alle Ausschläge und Kräfte in der Richtung der positiven Abscissenaxe sollen als positiv behandelt werden. Wir betrachten zur Zeit t den Druckzuwachs π in irgend einem Punkte von der Lage z. Derselbe wird sich in zwei Componenten zerlegen lassen, von denen die eine von der Wellenbewegung der Luft in diesem Punkte, die andere von dem Reactionsdruck der Luft gegen das Andrängen des ihr zunächst gelegenen bewegten Pendels herrührt.

Was zunächst die erstere betrifft, so heisse ϱ der (mittlere) Schwingungsausschlag der Lufttheilchen und ε die Deformationsconstante der Luft. Es ist dann $d\varrho/dz$ die Dilatation derselben und $\varepsilon\, d\varrho/dz$ der durch dieselbe bewirkte Druckzuwachs. —

Digitized by Google

Wird andererseits die zweite vorgenannte Componente kurzweg durch $\mathfrak{p}$ bezeichnet, so beträgt also der totale Mehrdruck (gegen den atmosphärischen Druck):

$$\pi = \mathfrak{e}\frac{d\varrho}{dx} + \mathfrak{p}.$$

Diese allgemeine Beziehung soll jetzt auf die beiden folgenden Einzelfälle angewandt werden.

Ich fasse zunächst *erstens* eine einzige Luftzelle ins Auge mit ihrer beiderseitigen Begrenzung durch zwei Pendelflächen 1 und 2. Für die Lufttheilchen von der Lage 1, 2 gelten dann die Gleichungen:

$$\pi_1 = \mathfrak{e}\left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_1 + \mathfrak{p}_1, \quad \pi_2 = \mathfrak{e}\left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_2 + \mathfrak{p}_2.$$

Und hat die Luftzelle die Dicke Δz, so ist weiter:

$$\left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_1 = \left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_2 + \frac{d\left(\frac{d\varrho}{dx}\right)}{dx}\Delta z, \quad \mathfrak{p}_1 = \mathfrak{p}_2 + \frac{d\mathfrak{p}}{dx}\Delta z.$$

Die Differenz beider Mehrdrucke bestimmt nun als resultirender Ueberdruck die Bewegung des Schwerpunktes der ganzen, die Zelle füllenden Luftmenge. Dieselbe beträgt:

$$\pi_1 - \pi_2 = \mathfrak{e}\frac{d^2\varrho}{dx^2}\Delta z + \frac{d\mathfrak{p}}{dx}\Delta z,$$

und werde angenommen, dass dieser Druck im Sinne der positiven Abscissen wirke. Nennt man die bewegte Luftmasse μ, so entsteht so unsere erste Bewegungsgleichung:

$$\mu\frac{d^2\varrho}{dt^2} = \mathfrak{e}\frac{d^2\varrho}{dx^2}\Delta z + \frac{d\mathfrak{p}}{dx}\Delta z,$$

welche sich bei Einführung der Dichtigkeit m der Luft ($\mu = m\Delta z$) kürzer in der Form schreibt:

$$m\frac{d^2\varrho}{dt^2} = \mathfrak{e}\frac{d^2\varrho}{dx^2} + \frac{d\mathfrak{p}}{dx}. \tag{1}$$

Um zu einer weiteren Gleichung zu gelangen, betrachten wir jetzt *zweitens* zwei auf einander folgende Luftzellen mit dazwischen hängendem Pendel. Durch die Vorder- und Hinterfläche desselben mögen zwei Ebenen 2 und 3 hindurchgelegt werden, und heisse die Entfernung derselben, also die Dicke

des Pendels, $\Delta z'$. Man hat dann für die Luftschichten von der Lage 2, 3 wie früher:

$$\pi_2 = e\left(\frac{d\varrho}{dz}\right)_2 + \mathfrak{p}_2, \quad \pi_3 = e\left(\frac{d\varrho}{dz}\right)_3 + \mathfrak{p}_3$$

$$\pi_2 - \pi_3 = e\frac{d^2\varrho}{dz^2}\Delta z' + \frac{d\mathfrak{p}}{dz}\Delta z'.$$

Und während wieder der Ueberdruck $(\pi_2 - \pi_3)$ zu beiden Seiten des Pendels in der Richtung der positiven Abscissen wirken wird, erscheint der Druck $(\pi_3 - \pi_2)$ als negative Kraft, welcher das positiv ausschlagende Pendel in seine Gleichgewichtslage zurückzuführen strebt.

Zu diesem Druck gesellt sich schliesslich in der gleichen Richtung der Druck der Schwerkraft und der dämpfenden Kraft der Reibung, welche letztere pro Masseneinheit durch die Coefficienten $\mathfrak{k}_m$, $\mathfrak{g}_m$ charakterisirt seien. Heisst also die Masse des Pendels μ', der Schwingungsausschlag ϱ', so unterstehen die Schwingungen desselben dem Gesetze der Differentialgleichung:

$$\mu'\frac{d^2\varrho'}{dt^2} = -\mu'\mathfrak{k}_m\varrho' - \mu'\mathfrak{g}_m\frac{d\varrho'}{dt} - e\frac{d^2\varrho}{dz^2}\Delta z' - \frac{d\mathfrak{p}}{dz}\Delta z'.$$

In dieselbe führen wir jetzt eine neue Constante C ein, die vorläufig definirt sei durch den Ausdruck:

$$\Delta z' = C\frac{\mu'}{m}. \tag{2 a}$$

Vorstehende Gleichung vereinfacht sich dann auf:

$$\frac{d^2\varrho'}{dt^2} = -\mathfrak{k}_m\varrho' - \mathfrak{g}_m\frac{d\varrho'}{dt} - C\frac{e}{m}\frac{d^2\varrho}{dz^2} - C\frac{1}{m}\frac{d\mathfrak{p}}{dz}. \tag{3}$$

Wir multipliciren schliesslich Gleichung (1) beiderseits mit C/m und addiren sie zu Gleichung (3); das Resultat wird:

$$\frac{d^2\varrho'}{dt^2} + C\frac{d^2\varrho}{dt^2} = -\mathfrak{k}_m\varrho' - \mathfrak{g}_m\frac{d\varrho'}{dt}. \tag{4}$$

Man erhält so mit einer, ich möchte sagen, verblüffenden Einfachheit *dasjenige Gesetz*, welches ich früher aus den Pendelbeobachtungen Bessel's gewissermaassen eruirt und dann seiner überraschenden Anwendbarkeit wegen als „Bessel'sches Princip" unter die Voraussetzungen meiner Optik aufgenommen habe.

Digitized by Google

Es ist aber jetzt ausser dem strengen Beweise desselben auch die Bedeutung der Constanten C gegeben. Sofern nämlich $m \Delta z'$ nahezu das Volumen der vom Pendel verdrängten Luft bedeutet und dieses fortan durch μ_0 bezeichnet wird, so hat man zufolge Gleichung (2 a):

$$C = \mu_0 / \mu', \tag{2}$$

und ist also C gleich dem reciproken specifischen Gewichte der Pendelsubstanz, bezogen auf Luft.

Führt man schliesslich zwei neue Constanten $\mathfrak{k}_\mu$ und $\mathfrak{g}_\mu$ ein, die bestimmt seien durch die Beziehungen:

$$\mu' \mathfrak{k}_m = (\mu' + \mu_0)\, \mathfrak{k}_\mu, \quad \mu' \mathfrak{g}_m = (\mu' + \mu_0)\, \mathfrak{g}_\mu,$$

so schreibt sich Gleichung (4) auch so:

$$\frac{\mu'}{\mu' + \mu_0} \frac{d^2 \varrho'}{d t^2} + \frac{\mu_0}{\mu' + \mu_0} \frac{d^2 \varrho}{d t^2} = - \mathfrak{k}_\mu \varrho' - \mathfrak{g}_\mu \frac{d \varrho'}{d t}. \tag{4b}$$

Es vertheilt sich demnach die bewegende Kraft der Schwere und Reibung auf die Beschleunigung von Pendel und Luft in dem Verhältniss der Massen μ' und μ_0. Und da man nach weiterer Umformung erhält:

$$\frac{d^2 \varrho'}{d t^2} = - \mathfrak{k}_\mu \varrho' - \mathfrak{g}_\mu \frac{d \varrho'}{d t} + \frac{\mu_0}{\mu' + \mu_0} \left(\frac{d^2 \varrho'}{d t^2} - \frac{d^2 \varrho}{d t^2} \right), \tag{4c}$$

so beziehen sich offenbar die Kräfte $\mathfrak{k}_\mu$, $\mathfrak{g}_\mu$ auf das isolirte Pendel im luftleeren Raume, *und bewirkt sonach der gesammte Einfluss der Luft eine zusätzliche Kraft, welche der Differenz der Beschleunigungen der Pendel- und Lufttheilchen proportional ist.*

Was nun weiter das von der Bewegung der Pendel herrührende Druckgefälle $d\mathfrak{p}/dz$ der Luft betrifft, so mache ich bezüglich desselben die einfache Annahme, *dass dasselbe für jedes Volumenelement von der Lage z proportional sei erstens der Dichtigkeit m' der räumlichen Vertheilung der Pendelmaterie und zweitens der Grösee ϱ' der Pendelausschläge.* Bedeutet daher $\mathfrak{b}$ eine von der Fläche und Form der Pendel (dieselben könnten z. B. mit festen oder beweglichen Fortsätzen, Höhlungen etc. versehen sein, welche den Druck in verschiedener Weise übertragen; es wird aber auch theilweise schon die blosse Art ihrer Neben- und Hintereinanderfolge periodische Strömungen bald mehr, bald weniger erleichtern oder er-

Digitized by Google

schweren) abhängige, gegebene Constante, so hat also das in Rede stehende Druckgefälle das Maass:

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dz} = \mathfrak{b}\, m'\, \varrho'. \tag{5}$$

Dementsprechend gilt für die Bewegung unseres Apparates das System der beiden zusammengehörigen Differentialgleichungen:

$$\text{(I)} \quad \begin{cases} m \dfrac{d^2\varrho}{dt^2} = \mathfrak{e} \dfrac{d^2\varrho}{dz^2} + \mathfrak{b}\, m'\, \varrho', \\ \dfrac{d^2\varrho'}{dt^2} + C \dfrac{d^2\varrho}{dt^2} = -\mathfrak{k}_m \varrho' - \mathfrak{g}_m \dfrac{d\varrho'}{dt}. \end{cases}$$

Integrirt man dieselben mittels Substitution der Schwingungsausdrücke:

$$\text{(6)} \quad \varrho = A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - n \frac{z}{\lambda} \right), \quad \varrho' = A' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - n \frac{z}{\lambda} \right),$$

worin $n\,(= \nu + \varkappa\sqrt{-1})$ das Geschwindigkeitsverhältniss der Wellen in der Luft (mit der Wellenlänge λ) und der Wellen im Apparat bedeutet, so erhält man, sofern zur Vereinfachung gesetzt wird: $\mathfrak{b} = B\,\mathfrak{k}_m$, $\mathfrak{k}_m = 4\pi^2/T_m^2$, ohne weiteres:

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} n^2 - 1 = B \dfrac{m' A'}{m A} \dfrac{T^2}{T_m^2}, \\ \dfrac{A'}{A} = \dfrac{C}{\dfrac{T^2}{T_m^2} - 1 - \sqrt{-1}\, G \dfrac{T}{T_m}}. \end{cases}$$

Was jetzt schliesslich eine etwa mögliche experimentelle Verificirung dieser Ausdrücke bstrifft, so lässt sich der zweite derselben selbständig prüfen. Es bedarf dazu nur einer kurzen Röhre, in welcher ein einziges Pendel in der vorbeschriebenen Weise aufgehängt ist. Bewegt man den Kolben rhythmisch mit der Hand, so schwingen Pendel und Luft mit gleicher Periode: die Amplitude A' des Pendels erreicht dabei ein Maximum, wenn die Schwingungsdauer T von Kolben und Luft mit der Dauer $T_m\,(T_\mu : \sqrt{1 + C})$ der Eigenschwingungen des Pendels übereinstimmt.

Sehr viel schwieriger erscheint die Verificirung der ersten der Gleichungen (II), bez. des durch Eliminirung des Amplitudenverhältnisses A'/A aus ihnen hervorgehenden Dispersionsausdruckes. Praktisch würde dazu vielleicht ein Apparat

Digitized by Google

genügen, in welchem die einzelnen Pendelkörper aus einem den Querschnitt ungefähr ausfüllenden Stück Drahtnetz von passender Weite der Maschen hergestellt sind. Sollte ein in dieser Richtung von mir vorbereiteter Versuch ein leidliches Gelingen in Aussicht stellen, so soll darüber später berichtet werden.

Man kann endlich theoretisch die Einrichtung des Apparates noch wesentlich verallgemeinern. Würde man nämlich in dem Rohre in symmetrischer Vertheilung verschiedene Arten von Pendeln anbringen, die sich voneinander durch die Attribute m'_1, C_1, $\mathfrak{b}_1$, ϱ'_1, $\mathfrak{k}_1$, $\mathfrak{g}_1$; m'_2, C_2, $\mathfrak{b}_2$, ϱ'_2, $\mathfrak{k}_2$, $\mathfrak{g}_2$ ... unterscheiden, so würde offenbar jede Art für sich ein Druckgefälle von der Stärke $\mathfrak{b}\, m'\, \varrho'$ erzeugen. Das resultirende Druckgefälle erhielte daher die Form:

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dx} = \Sigma\, \mathfrak{b}\, m'\, \varrho' \ldots \tag{5b}$$

In diesem allgemeinsten Falle erscheint also das letzte Glied der ersten der Gleichungen (I) mit einem Summenzeichen versehen, während die zweite derselben successive auf jede einzelne Pendelart Anwendung findet. Ein ebensolches Summenzeichen tritt vor die rechte Seite der ersten der Gleichungen (II).

Die vorstehenden Schlussfolgerungen lassen sich meines Erachtens ohne alle Einschränkung auf die in gewisser Hinsicht einfacheren Transversalschwingungen des Aethers und auf die gegenseitige Beeinflussung von Aether und Molecül ausdehnen. Es gelten eben auch für diese die nämlichen Gleichuugen (I) und (II). Wenn meine frühere Ableitung derselben weniger anschaulich war und auch an Strenge zu wünschen übrig liess, so rührte das daher, dass ich es damals noch nicht unter Anlehnung an eine bestimmte Constructionsform genügend verstand, „die Ideen zu fixiren“.[1])

Münster i. W., im August 1894.

1) Auf die Besprechung eines geeigneten Transversalapparates, dessen wirkliche Ausführung freilich wohl kaum gelingen dürfte, will ich verzichten.

5. *Zur Kenntniss des Ablaufes der Lichtemission;* *von G. Jaumann.*

(Aus den Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien, math.-naturw. Klasse; Bd. CIII. Abth. II. a. Mai 1894.)

Im Folgenden wird der Nachweis erbracht 1., dass die emittirenden Schwingungen der leuchtenden Körper eine nachweisbare und messbare Dämpfung aufweisen und 2., dass sie nicht durch zufällige Impulse, sondern durch den continuirlichen Einfluss eines periodischen Vorganges excitirt werden.

1. Dämpfung der Emission und continuirliche Spectren.

Man betrachtet gegenwärtig ein continuirliches Spectrum wie den Grenzfall eines Linienspectrums, in welchem die Zahl der Linien unendlich gross ist. Nach Newton sind unendlich viele verschiedene Farben im weissen Licht vorhanden. Thatsächlich kann man aus diesen Farben wieder weisses Licht zusammensetzen.

Es ist nun unwahrscheinlich, dass es die beste Art ist, den *Emissionsvorgang* darzustellen, wenn man angiebt, der weissglühende Körper sende unendlich viele Schwingungen aus.

Man dürfte deshalb zu einer so complicirten Darstellung gekommen sein, weil es der Natur dieses Vorganges überhaupt nicht angemessen ist, das emittirte Licht als eine Summe von periodischen Schwingungen darzustellen. Um hingegen den *Dispersionsvorgang* zu verstehen, ist Newton's Darstellung die beste.

Die verschiedenen Farben eines Spectrums werden für *incohärent* gehalten. Dies ist ein Umstand, welcher schwerlich jemals direct bewiesen werden kann. Wohl aber kann das Gegentheil, falls es zutrifft, indirect bewiesen werden. Wenn die Farben eines continuirlichen Spectrums cohärent sind, so lassen sie sich zusammensetzen. Das Ergebniss dieser Integration kann die untersuchte Lichtwelle als eine einfache, wenn auch *nicht periodische* Function darstellen. Wäre nun die Emission der so resultirenden unperiodischen Welle an

sich aus anderen Gesichtspunkten verständlich, so könnte man hoffen, damit zu einem Aufschluss über die Natur der Emission gekommen zu sein und wird dann auch die Voraussetzung zugeben, *dass die verschiedenen Farben des betrachteten continuirlichen Spectrums cohärent sind.*

Die Intensität der Farben eines continuirlichen Spectrums ist eine Function der Schwingungsperiode u.[1]) Bezeichne da die Amplitude einer solchen Schwingung, d. h. die Wurzel aus der Intensität der gesammten Strahlung zwischen den Perioden u und $(u + du)$, so wird gelten

$$da = f(u)\,du.$$

Die Theilschwingung selbst stellt sich durch

$$da \sin ut = f(u)\,du \sin ut,$$

worin t die Zeit bedeutet, dar. Sind alle diese Schwingungen cohärent und gleichphasig, so werden sie sich zu einer resultirenden Schwingung zusammensetzen, welche gegeben ist durch das Integral

$$\varphi(t) = \int_0^\infty f(u) \sin ut\,du, \tag{1}$$

welches über das ganze Spectrum zu erstrecken ist. $\varphi(t)$ stellt dann die wahre Emission dar.

In dieser Richtung kann man jedoch nicht weiter kommen. Es fehlt an experimentellen Bestimmungen der $f(u)$, da nur sehr wenige bolometrische Messungen vorliegen und diese nicht für solche continuirliche Spectren, welche man für einfach halten könnte.

Man muss den umgekehrten Weg einschlagen, nämlich von einer Voraussetzung über die Natur der Emission, also der Function $\varphi(t)$ ausgehen. Am nächsten liegt nun die Vermuthung, dass die Emission *unter starker Dämpfung* erfolge.

Die emittirende Schwingung wird dann wie alle gedämpften Schwingungen das Gesetz befolgen:

$$\left\{\begin{array}{ll} & \varphi(t) = A e^{-\varkappa t} \sin pt, \\ \text{worin} & \\ & p^2 = u_1^2 - \varkappa^2 \end{array}\right. \tag{2}$$

1) Als Schwingungsperiode wird hier bezeichnet der Quotient $2\pi/\tau$, worin τ die Schwingungsdauer bedeutet.

und $\varkappa$ die Dämpfungsconstante, ferner u_1 die Periode der ungedämpften Schwingung bedeutet.

Diese Schwingung $\varphi(t)$ dauert von $t = 0$ bis $t = \infty$, ehe sie verlöscht. Eine solche Schwingung lässt sich nach dem Fourier'schen Theorem nicht in eine discrete, wenn auch unendliche Reihe von Sinusschwingungen zerlegen, sondern nur in ein *Continuum* derselben. Die Amplitudenvertheilung in diesem continuirlichen Spectrum findet man mittels des Fourier'schen Integrals:

$$\varphi(t) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \sin tu\, du \int_0^\infty \varphi(t) \sin u\, t\, dt.$$

Es ist hierbei vorausgesetzt, dass die Partialschwingungen gleichphasig mit der resultirenden Schwingung sind, welche Voraussetzung nothwendig ist, wenn man verlangt, dass das Spectrum im infrarothen und ultravioletten Theile (für $u = 0$ und $u = \infty$) verschwindende Intensität habe.

Durch den Vergleich des Fourier'schen Integrals mit Gleichung (1) ergiebt sich, dass die gesuchte Amplitudenvertheilung sich darstellt durch:

$$f(u) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \varphi(t) \sin u\, t\, dt.$$

Man erhält endlich nach Einführung der in Gleichung (2) ausgesprochenen Annahme über die Natur der (Function $\varphi(t)$ und Ausführung der Integration:

$$(3) \qquad f(u) = \frac{4}{\pi} A \varkappa p \cdot \frac{u}{(\varkappa^2 + p^2 + u^2)^2 - 4 p^2 u^2}.$$

Die Periode U, für welche $f(u)$ ein Maximum aufweist, bestimmt sich durch

$$U^4 - \tfrac{2}{3}(p^2 - \varkappa^2) U^2 - \tfrac{1}{3}(p^2 + \varkappa^2)^2 = 0.$$

Es existirt also innerhalb des Integrationsbereiches $u = 0$ bis $u = \infty$ nur *ein* Maximum der $f(u)$. Dieses Maximum liegt stets zwischen $u_1 = \sqrt{p^2 + \varkappa^2}$ und p, und rückt für abnehmende Dämpfungen (beim Anglühen) näher an u_1 heran. Fig. 1 stellt diese Verhältnisse dar.

Wenn die Dämpfung nicht fast aperiodisch ist, so ist die Verschiebung des Maximums aus der ungedämpften Periode u_1 also $(u_1 - U)$ stets von zweiter Ordnung unmerklich klein.

Der Uebergang von einer ungedämpften Sinusschwingung zu dieser Zerlegung einer gedämpften Schwingung entspricht so sehr dem Uebergange von einer scharfen Spectrallinie in eine verbreiterte Spectrallinie, dass anzunehmen ist:

Die Verbreiterung der Spectrallinien erklärt sich durch eine Dämpfung, welche die emittirende Schwingung erfährt.

Eine verbreiterte Linie ist im wesentlichen ein continuirliches Spectrum. Das Spectrum der meisten weissglühenden

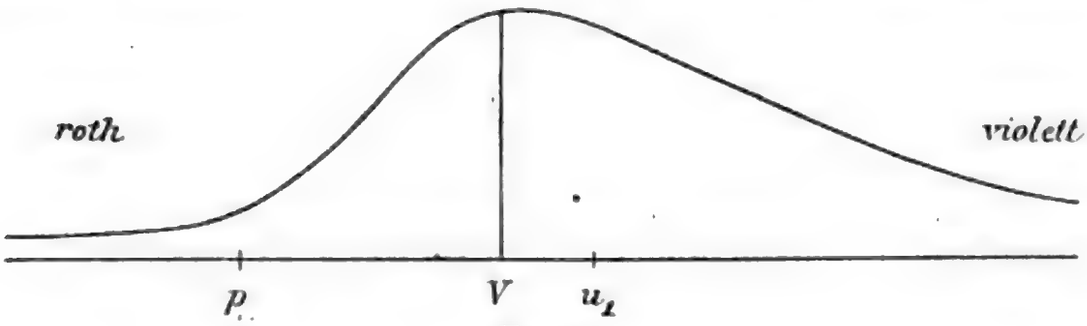


Fig. 1.

Körper dürfte bestehen aus einer Ueberdeckung mehrerer verbreiterter Linien. [1])

1) Von früheren Erklärungen der Verbreiterung der Spectrallinien sind folgende zu erwähnen:

Zöllner (Pogg. Ann. 1871) nimmt an, dass die Gase immer continuirliche Spectren aussenden, deren Intensität in allen Theilen unmerklich klein ist, ausser in den Spectrallinien des Gases. Bei grösserer Dichte des Gases wird das continuirliche Spectrum merklich. Diese Meinung ist nicht unrichtig, aber im Grunde genommen inhaltslos.

Lippich (Pogg. Ann. 1870) bringt die Verbreiterung der Linien vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie mit der Abweichung vom Mariotte-Gay Lussac'schen Gesetze in Beziehung.

Kayser (Winkelmann's Handb. der Phys. 1894) erklärt sie vom Standpunkte der Moleculartheorie durch die secundären Wirkungen des bei grösserer Dichte häufigeren Zusammenstosses der Molecüle.

Lockyer schliesst auf Dissociation der Elemente, aus der Verbreiterung ihrer Spectrallinien.

Ebert (Wied. Ann. 1889) erklärt die Verbreiterung durch die schwingende Bewegung der Molecüle in der Visirlinie auf das Doppler'sche Princip.

Es wurde auch die Ansicht ausgesprochen, dass es sich bei Verbreiterung von Duplets um eine Abweichung zufolge der grossen Amplitude der ausgesendeten Lichter handle, nach Art der Combinationstöne.

Die Emission eines festen oder flüssigen glühenden Körpers oder eines verdichteten Gases unterliegt also einer Dämpfung. Der Werth der Dämpfungsconstanten $\varkappa$ einer emittirten Schwingung lässt sich mit derselben Sicherheit angeben, mit welcher man die Intensitätsvertheilung in der verbreiterten Linie kennt.

Beispielsweise sei die Dämpfungsconstante für die Magnesiumlinie von der Wellenlänge $\lambda = 2852$ angegeben. Dieselbe verbreitert sich unter Umständen so sehr, dass noch bei der Wellenlänge 2950 die Lichtstärke den vierten Theil der maximalen Lichtstärke, die Amplitude $f(u)$ also die Hälfte der maximalen Amplitude $f(U)$ ausmacht. Mit diesen Zahlen berechnet sich aus Gleichung (3) die Dämpfungsconstante zu:

$$\varkappa = 10^{13} . 19 \, \text{sec}^{-1},$$

d. h. die Amplitude der emittirenden Schwingung sinkt schon während fünf Schwingungen im Verhältniss $e:1$ ab.

Einen noch extremeren Fall von Dämpfung zeigt die Wasserstoffemission unter höherem Druck. Die für gewöhnlich beobachtbaren Verbreiterungen von Spectrallinien sind jedoch sehr klein, man erkennt, dass erst nach 50—100 Schwingungen die Amplitude von e auf 1 absinkt.

2. Periode der Excitation. Die Banden der Serien.

Wenn die emittirende Schwingung gedämpft ist, so muss bei fortdauerndem Leuchten eine Ursache vorhanden sein, welche diese emittirende Schwingung von Zeit zu Zeit wieder excitirt. Diese Excitation könnte nun in ganz zufälligen und unregelmässigen Pausen oder aber periodisch erfolgen.

Wir wollen letzteres annehmen und zusehen, zu welchen Folgerungen dies führt.

Wenn die Excitation periodisch ist, so gewinnt der Emmissionsvorgang, obgleich er gedämpft ist, wieder eine Periode, nämlich die der Excitation.

Das Fourier'sche Theorem wurde meines Wissens nur von Stoney (Phil. Mag. 1871) auf Spectralprobleme bezogen, aber ohne Erfolg, da er demselben nichts entnahm als die Vermuthung, dass in dem Spectrum harmonische Schwingungen vorhanden sein müssen, was nicht der Fall ist.

Digitized by Google

Fig. 2 stellt eine derartige Schwingung dar.

Nun als eine periodische Function zerlegt sich die Schwingung am Prisma nach Fourier in eine Summe von discreten Sinusschwingungen, deren Perioden ganzzahlige Vielfache der Functionsperiode, hier der Excitationsperiode, sind.

Eine periodisch excitirte Emission sendet also ein Linienspectrum aus. Die Schwingungszahlen dieser Linien stellen alle ganzzahligen Vielfachen der Excitationszahl dar.

Die Excitationszahl pro Secunde ist jedenfalls viel kleiner als die Schwingungszahl der emittirenden Schwingung, da viele gedämpfte Schwingungen der Emission vorübergehen werden, ehe wieder eine Excitation erfolgt. Deshalb liegen auch die Vielfachen der Excitationszahl einander sehr nahe und das ausgesendete Spectrum wird durch zahlreiche, der

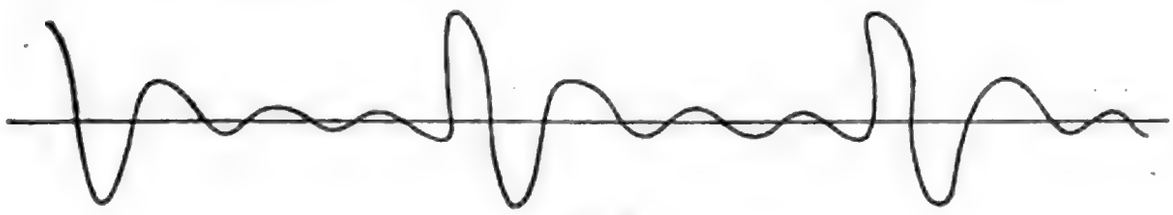


Fig. 2.

Schwingungszahl nach äquidistante Linien fein gestreift erscheinen.

Die Differenz der Schwingungszahlen zweier dieser Linien ist gleich der Excitationszahl pro Secunde.

Damit ist noch nichts über die Stärke dieser Linien ausgesagt. Aus der Convergenz der Fourier'schen Reihe ergiebt sich, dass sie im äussersten Ultraviolett immer schwächer werden müssen. Im Infrarothen brauchen sie aber nicht etwa stärker zu sein als im sichtbaren Spectrum. Sie können dort auch schwächer sein oder ganz verschwinden. Ferner brauchen auch dort, wo sie stark sind, nicht alle zu erscheinen, sondern es können irgend welche gesetzmässige Auslassungen zwischen ihnen vorkommen, indem die Amplitude der so ausfallenden Schwingungen sich durch die Natur der dargestellten periodischen Function als gleich Null bestimmt.

Wie diese Amplitudenvertheilung sich im gegebenen Falle bestimmt, ist leicht vorauszusehen. Je länger das Excitationsintervall ist, desto feiner gestreift wird das Spectrum

sein und wenn die Zeit zwischen zwei Excitationen so lang ist, dass die emittirende Schwingung Zeit hat, fast ganz abzuklingen, so wird das Spectrum fast genau continuirlich sein und eine nach dem Gesetz des vorigen Kapitels vertheilte Lichtintensität aufweisen.

Bei grösseren Excitationszahlen wird es discontinuirlich, gestreift, sein, im wesentlichen aber dieselbe Intensitätsvertheilung aufweisen. *Es wird eine Spectralbande respective eine Spectralserie darstellen.*

Die Schwingungszahlen n aller Linien einer Bande bestimmen sich nach Deslandres[1]) durch das Gesetz

$$n = a \pm b\,\varkappa^2,$$

worin a und b Constante und $\varkappa$ die ganzen Zahlen darstellt. Die Differenz je zweier Schwingungszahlen sind also ganzzahlige Vielfache der Constanten b und deshalb ist diese die Excitationszahl pro Secunde. *Die ganze oft aus hunderten von Linien bestehende Bande wird emittirt durch eine einfache, gedämpfte, periodisch excitirte Sinusschwingung.*

Deslandres stellt z. B. die Schwingungszahlen der 63 Linien der Bande $\lambda = 3914{,}6 - 3827{,}4$ am negativen Pol des Funkens in Stickstoff von normalem Druck dar durch

$$\tfrac{1}{3}\,10^{-12}\,n = 255{,}45 + 0{,}001534\,(\varkappa - 1)^2.$$

Es treten somit für diese Schwingung während 255450 Emissionsschwingungen etwas über anderthalb (genau 1,534) Excitationen ein.

Eine Leuchtgasbande bei $\lambda = 3891{,}5 - 4033{,}8$, welche 20 Linien aufweist, stellt Deslandres dar durch

$$\tfrac{1}{3}\,10^{-12}\,n = 257{,}04 - 0{,}02078\,(\varkappa - 1)^2.$$

Hier kommen also auf ungefähr dieselbe Zahl emittirender Schwingungen, nämlich auf 257040 nicht weniger als 20,78 Excitationen.

Dabei kann man aus der Lichtvertheilung in einer solchen Bande auch die Dämpfung der emittirenden Schwingung abschätzen, so wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde.

---

1) Deslandres, Compt. rend. 1889, 1890.

Digitized by Google

Die Linie Nr. 11 $\lambda = 3936{,}4$ der erwähnten Leuchtgas- ist die lichtstärkste. Nach beiden Seiten nimmt die Lichtstärke ab. Sie dürfte ungefähr bei der Linie Nr. 5 $\lambda = 3902{,}4$ den vierten Theil erreicht haben.

Hieraus berechnet sich die Dämpfungsconstante zu

$$\varkappa = 10^{13} . 3{,}9 \text{ sec}^{-1}.$$

Das Leuchtgas emittirt also eine Schwingung von der Wellenlänge 0,000394 mm, welche so gedämpft ist, dass ihre Amplitude nach je 21 Schwingungen im Verhältnissvon $e:1$ absinkt und welche nach je 12360 Schwingungen neu excitirt wird.

3. Abweichungen von der Intensitätsvertheilung und dem Deslandres'schen Gesetz.

Die Intensitätsvertheilung in den Banden, seltener in den verbreiterten Linien, ist unter Umständen eine einseitige. Ich

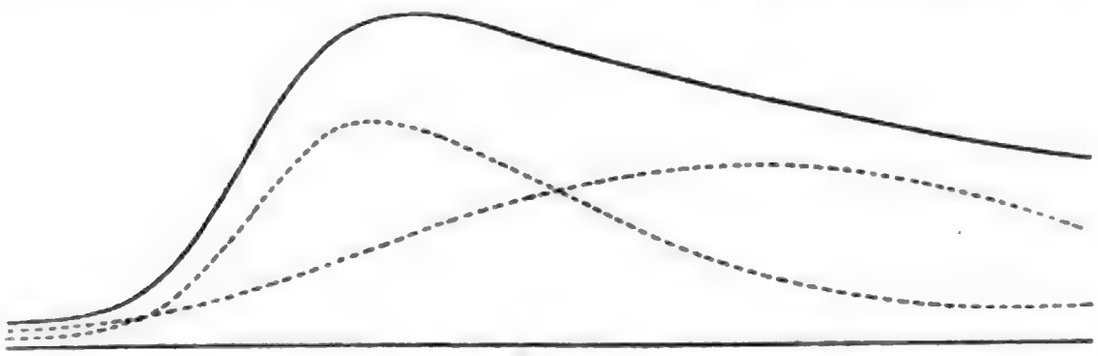


Fig. 3.

bringe dies vorläufig in Zusammenhang mit dem Auftreten von Schwingungsduplets und Triplets, welches direct beobachtbar ist. Es sind dies simultane Schwingungen von gegebenem Amplitudenverhältniss. Verbreitern sich beide, so entsteht eine einseitige Intensitätsvertheilung nach Fig. 3, welche die Intensitätsvertheilung der Componenten des Duplets gestrichelt, die resultirende Vertheilung voll ausgezogen darstellt.

Balmer[1]) stellt die Serien genauer durch

$$n = a + b\,\varkappa^{-2}$$

dar, während Kayser und Runge[2]) mit der Formel

$$n = a + b\,\varkappa^{-2} + c\,\varkappa^{-4}$$

1) Balmer, Wied. Ann. 1885.

2) Kayser u. Runge, Abh. der Berl. Akad. 1890, 1891, 1892.

noch bessere Uebereinstimmung erzielen. Mit erster Annäherung stimmt diese Formel mit der Deslandres'schen überein, nur muss man die Zählung am anderen Ende der Serie beginnen.

In voller Genauigkeit gilt also die Deslandres'sche Formel nicht. Es folgt hieraus, dass die Excitation zwar mit erster Annäherung periodisch genannt werden kann, es aber nicht völlig ist. Da aber doch eine grosse Gesetzmässigkeit der Excitation vorhanden sein muss, um die Streifung nach dem Gesetz von Kayser und Runge zu bewirken, so drängt sich mir die Vermuthung auf, dass die Excitation nicht durch periodische Anstösse, sondern durch den continuirlichen Einfluss einer excitirenden Schwingung bewirkt wird, welche fast periodisch ist, aber deshalb nicht völlig periodisch, weil sie selbst gedämpft ist.

Als Bild vergleiche man die Schwingung einer Stimmgabel, welche durch einen Fiedelbogen angestrichen wird, der nicht gleichförmig, sondern gedämpft sinusförmig bewegt wird.

Ist die excitirende Schwingung gedämpft, so braucht sie selbst wieder eine excitirende Ursache, und diese Excitation zweiter Stufe kann entweder durch einen zufälligen gelegentlichen Anlass erfolgen, oder selbst wieder periodisch sein. In letzterem Falle wird ausgesendet werden statt einer Serie von Linien eine Serie von Banden, wie dies beispielsweise bei der Bandengruppe von Stickstoff bei $\lambda = 5000—2800$ der Fall ist.

6. *Bemerkungen zu der Arbeit von W. Wernicke: „Ueber die Phasenänderungen bei der Reflexion des Lichtes an dünnen Schichten;“ von P. Drude.*

In der genannten Arbeit [1]), sowie in einer früheren [2]), hat W. Wernicke die Bedingungen näher angegeben, unter welchen das Licht eine normale Phasenänderung bei Reflexion an Silber erleidet, und wann eine anomale Phasenänderung eintritt. Ich habe diese Arbeiten als eine erfreuliche experimentelle Bestätigung derjenigen Anschauung angesehen, welche ich früher [3]) über die Ursache der anomalen Phasenänderung am Silber ausgesprochen hatte, dass nämlich je nach dem Verhalten der letzten, äusserst dünnen Grenzschicht des Silbers die Phasenänderung normal oder anomal sein könne, und dass sich daher Differenzen in den Beobachtungen von Wernicke einerseits, Wiener und mir andererseits, erklären könnten. Das Verhalten der letzten Grenzschicht des Silbers kann, wie ich damals sagte, von Zufälligkeiten abhängen. Es ist das Verdienst von Wernicke, diese „Zufälligkeiten“ jetzt mehr eliminirt zu haben.

Mir scheint, dass hinsichtlich der theoretischen Erklärung der genannten Erscheinung insofern ein Widerspruch zwischen Wernicke und mir besteht, als ersterer annimmt, dass im Falle der anomalen Phasenänderung die ganze Silberschicht anomale optische Constanten besitzt, während ich dies nur für eine sehr dünne Grenzschicht annehme. Da mir Wernicke diese Annahme p. 528 der im Titel genannten Arbeit direct als Fehler vorwirft, so möchte ich bemerken, dass sich meine Annahme auf besonders zu dem Zweck angestellte Versuche [4]) stützt. Die Reflexionsparameter (Haupteinfallswinkel und

1) W. Wernicke, Wied. Ann. **52.** p. 515, 1894.

2) W. Wernicke, Wied. Ann. **51.** p. 448, 1894.

3) P. Drude, Naturforschervers. zu Nürnberg. 1893; Wied. Ann. **51.** p. 100. 1894.

4) P. Drude, Wied. Ann. **50.** p. 619. 1893.

Hauptazimuth) des auf Glas niedergeschlagenen Silbers besassen auf der Silberseite durchaus normale Werthe, auch ohne dass man das Silber irgend einer Behandlungsweise unterwarf. Daraus folgen mit Nothwendigkeit normale optische Constanten für die Silberschicht, abgesehen von ihren dünnsten Grenzschichten, welche (bei hinreichender Dünne) keinen Einfluss auf den Haupteinfallswinkel und das Hauptazimuth besitzen (wohl aber auf die absolute Phasenänderung).

Die von mir angewandte homogene Beleuchtung zur Bestimmung der Phasendifferenz hält Wernicke[1]) „nicht für zweckmässig, weil sie die Bestimmung der Phase an sehr kleinen Flächentheilen unmöglich macht, die Verschiedenartigkeit des Metalls an verschiedenen Stellen nicht erkennen lässt, die Veränderlichkeit der Oberflächenschicht und den stellenweisen Wechsel der Phasenänderung verdeckt, und so die Möglichkeit raubt, die wahre Ursache der Erscheinung aufzufinden.“

Ich muss diese Vorwürfe gegen meine[2]) Methode sämmtlich zurückweisen. Denn nach der Methode von Wernicke lässt man das Licht von einem, mindestens $^1/_4$ mm breiten Metallstreifen reflectiren, während ich das (homogene) Licht von einer ausgedehnten Platte reflectiren liess, welche aber durch ein so stark vergrösserndes Fernrohr anvisirt wurde, dass unregelmässiges Verhalten der Interferenzfransen in Gebieten von $^1/_4$ mm Ausdehnung noch sehr gut sichtbar war. Ich glaube daher, dass meine Methode Unregelmässigkeiten innerhalb kleiner Gebiete des Spiegels mindestens ebenso gut erkennen lässt, als die Wernicke'sche Methode, da man nicht nur über und unter dem anomalen Gebiete, sondern auch rechts und links davon nach meiner Methode normale Gebiete im Gesichtsfeld erblickt und zum Vergleich heranziehen kann. — Ausserdem hat, wie ich schon früher aussprach, meine Methode den Vortheil vor der Wernickeschen, dass man frei von dem Einfluss der Dispersions-

1) l. c. p. 528.

2) Dass meine Methode sich nur durch die Anwendung homogenen Lichtes von der ähnlichen Methode Wernicke's unterscheidet, habe ich selbst gleich bei der Beschreibung meiner Versuche in Wied. Ann. 50. p. 613. angeführt.

erscheinungen ist, d. h. von der Abhängigkeit der durch Reflexion herbeigeführten Phasenänderung von der Farbe des angewandten Lichtes.

In anderen Punkten auf die Ansichten Wernicke's ausführlicher einzugehen, unterlasse ich, da ich nur die Angriffe auf mich erwidern möchte. Zur Charakterisirung der gegenseitigen Stellung der Arbeiten von Wernicke und mir will ich nur noch bemerken, dass ich mich lediglich darauf beschränkt habe, zu untersuchen, was mit Nothwendigkeit aus den Beobachtungen gefolgert werden kann, während ich die Discussion der Frage, ob anomales Silber molecular sei, oder nicht, absichtlich vermieden habe. Wernicke ist hierin entschieden weiter gegangen, da er glaubt, Pulver herstellen zu können, welches aus „einfachen Molecülen" besteht.

Wie ich in meiner eben citirten Arbeit gezeigt habe, kann man aus den Beobachtungen gewisse Schlüsse auf die optischen Constanten der anomalen Grenzschicht des Silbers mit Nothwendigkeit ziehen. Diese Schlüsse lagen nicht unmittelbar am Wege und erforderten einige Mühe uud Rechnung, bevor sie in exakter Weise gezogen werden konnten.

Diese Umstände scheinen mir folgende Worte Wernicke's (l. c. p. 527) nicht ins rechte Licht treten zu lassen: „Die Bestimmung der Brechung und Absorption eines Metalles im Molecularzustande kann, wenn keine bessere Methode vorhanden ist, durch Messung der Phasenänderungen bewirkt werden. Vor kurzem hat Hr. P. Drude eine solche Bestimmung ausgeführt, freilich ohne zu ahnen, dass er die Constanten des molecularen Silbers ausgerechnet hat."

Diese Worte Wernicke's erwecken die Vorstellung, als ob meine Rechnungen selbstverständlich gewesen wären und als ob die Ausführung und das Resultat Wernicke schon vor meiner Veröffentlichung bekannt gewesen wäre. Ich möchte daran zweifeln, zumal Wernicke schon bei einer früheren Gelegenheit [1]) Unglück bei der Berechnung der optischen Constanten der Metalle gehabt hat. — Die in der genannten

---

1) W. Wernicke, Pogg. Ann. **155.** 1875. Nach Wernicke sollte der Brechungsexponent normalen Silbers zwischen 3 und 5 liegen, während er etwa 0,18 ist.

Arbeit von Wernicke gemachten Vorschläge zur Bestimmung der optischen Constanten des „molecularen“ Silbers sind bisher nur Vorschläge, während Wernicke Zahlen noch nicht erhalten hat. Ausserdem würden diese Vorschläge keine „besseren Methoden“ abgeben, wenn es sich um Kenntniss der optischen Constanten einer auf normalem Silber befindlichen, äusserst dünnen Grenzschicht handelt, sondern sie würden zu dem Zwecke versagen. Zu diesem Zwecke ist vorläufig die Beobachtung der absoluten Phasenänderung die einzig brauchbare Methode; auf die Bedeutung derselben für den genannten Zweck und den allgemeineren der Kenntniss der Eigenschaften der Körper in molecularen Dicken habe ich nicht nur früher als Wernicke hingewiesen, sondern auch die zur Anwendung der Methode nothwendigen Rechnungen durchgeführt.

Göttingen, September 1894.

7. *Capillarelectrometer und Tropfelectroden; von G. Meyer.*

Die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen Electrolyte ändert sich, wenn man die Quecksilberfläche polarisirt mit der polarisirenden Kraft, und zwar findet man, dass im allgemeinen bei kathodischer Polarisation die Oberflächenspannung mit wachsender polarisirender Kraft bis zu einem Maximum zunimmt und dann wieder abnimmt bis auf einen constanten Endwerth. Derartige Messungen werden am einfachsten mittels eines mit einem Quecksilbermanometer verbundenen Capillarelectrometers ausgeführt, indem derjenige Druck ermittelt wird, welcher bei den verschiedenen polarisirenden Kräften den Meniscus auf dieselbe Stelle der Capillareu führt. Trägt man dann die polarisirenden Kräfte als Abscissen die zugehörigen Aenderungen des am Manometer abgelesenen Druckes als Ordinaten auf, so erhält man eine Curve, die Oberflächenspannungscurve, welche in fast allen Lösungen aus einem aufsteigenden und einem absteigenden Aste besteht. Die Entstehung des aufsteigenden Astes ist von Hrn. E. Warburg[1]) darauf zurückgeführt, dass unter Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes an der Grenze Hg-Electrolyt Quecksilbersalz gebildet wird und dass dem Hg in dem Quecksilbersalz haltenden Electrolyten eine geringere Oberflächenspannung zukommt, als in der von diesem Salz freien Lösung. Durch kathodische Polarisation wird die Concentration des Quecksilbersalzes am Meniscus verringert, da electrolytisch Quecksilber ausgefällt wird und demgemäss die Oberflächenspannung des Meniscus gegen die angrenzende Lösung vermehrt. Diese Erklärung ist gestützt durch die Beobachtung, dass ein Zusatz von Quecksilbersalz zum Electrolyten die Oberflächenspannung des Quecksilbers herabsetzt, wie an der Bewegung des Menisus eines in sich geschlossenen Capillarelectrometers erkannt wird, wenn dasselbe mit $MgSO_4$- bez. KNO_3-Lösung gefüllt ist und nun $HgSO_4$- bez. $HgNO_3$-Lösung zugesetzt wird.

1) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 336. 1889.

In Cyankaliumlösung besitzt die Oberflächenspannungscurve des Hg keinen aufsteigenden Ast, und Zusatz von $Hg(CN)_2$-Lösung zu dem Electrolyten eines mit KCN-Lösung gefüllten Capillarelectrometers ruft keine Veränderung der Oberflächenspannung hervor. Diese Ausnahme von der Wirkung des Quecksilbersalzes ist indessen nur eine scheinbare, denn bei der Mischung von KCN- und $Hg(CN)_2$-Lösung bildet sich das Doppelsalz $Hg(CN)_2 . 2KCN$, welches in die Ionen $Hg(CN)_2 . 2CN$ und $2K$ zerfällt, sodass wir nach dem Zusatz von $Hg(CN)_2$ mit einem Kali- und nicht mit einem Quecksilbersalz zu thun haben. Dass in $Hg(CN)_2$-Lösung die Oberflächenspannung des Hg geringer ist als in der KCN-Lösung, davon überzeugt man sich durch den folgenden Versuch: Setzt man in einem mit $Hg(CN)_2$-Lösung gefällten Capillarelectrometer der Salzlösung KCN-Lösung zu, so bemerkt man eine Vergrösserung der Oberflächenspannung, weil ein Theil des Quecksilbersalzes in das Doppelsalz umgewandelt, also Quecksilbersalz aus der Lösung entfernt wird. Es ist demnach eine Thatsache, dass dem Quecksilber in Lösungen von Quecksilbersalzen eine gegeringere Oberflächenspannung zukommt, als in Salzlösungen, welche dieselbe Säure, aber eine andere Basis besitzen.

In der folgenden Abhandlung sind nun zunächst Untersuchungen darüber mitgetheilt, ob nur Quecksilber allein diese Eigenschaft besitzt und wie sich andere Körper in dieser Hinsicht verhalten.

Brauchbar sind für solche Versuche Amalgame, welche ein Metall anodischer als Quecksilber enthalten; in diesem Falle kann sich an der Berührungsfläche von Amalgam und Electrolyt kein Quecksilbersalz bilden, sondern lediglich ein Salz des in dem Amalgam enthaltenen Metalles. Die Messungen der Veränderung der Oberflächenspannung geschehen nach einer von Lord Rayleigh benutzten Methode.[1]) Lässt man einen Amalgamstrahl aus einer elliptischen Oeffnung austreten, so führt dieser Strahl infolge seiner Oberflächenspannung gegen das umgebende Medium Schwingungen aus, welche sich durch abwechselnd aufeinanderfolgende Einschnürungen und Ausbauchungen, Knoten und Bäuche in der Gestalt des Strahles

1) Lord Rayleigh, Proc. of the Roy. Soc. of London **47**. p. 281. 1890.

Digitized by Google

zu erkennen geben. Nach Lord Rayleigh ist die Wellenlänge der Schwingungen (die doppelte Entfernung zweier Knoten) umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Oberflächenspannung, wenn alle übrigen Umstände ungeändert bleiben. Bedeuten λ und λ' die Wellenlängen in zwei Salzlösungen, α und α' die entsprechenden Salzlösungen, so gilt die Beziehung

$$\lambda : \lambda' = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} : \frac{1}{\sqrt{\alpha'}},$$

oder

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2.$$

Misst man nun die Wellenlängen eines Amalgamstrahles in einer Salzlösung vor und nach Zusatz von Metallsalz, so vermag man das Verhältniss der Oberflächenspannungen in beiden Fällen zu ermitteln. (Unter Metallsalz soll im Folgenden ein Salz des in dem Amalgam enthaltenen Metalles oder, wenn wir mit reinem Quecksilber zu thun haben, ein Quecksilbersalz verstanden sein.) Zur Ausführung der Messungen diente die folgende Versuchsanordnung. Ein Kugeltrichter von 60 cm Durchmesser enthielt rund 1 kg des zu untersuchenden Amalgams, welches durch einen Gummischlauch unter einem Druck von etwa 50 cm Quecksilber vertical nach unten aus einer Glasspitze ausströmte. Diese bestand aus einem 4 mm weiten, 8—10 cm langen Rohre, an dessen unteres Ende ein Thermometerrohr von elliptischem Querschnitt angeschmolzen war. Etwa 1,5 mm unter der Schmelzstelle wurde das letztere abgeschnitten. Bei einer der Spitzen besass die elliptische Ausflussöffnung eine grosse Axe von 0,248 mm und eine kleine von 0,146 mm und von ähnlicher Grösse waren diese Dimensionen bei den übrigen Spitzen. Die Beobachtung der in dem Strahl auftretenden Wellen geschah mit einem Mikroskop, dessen Objectiv einem Quincke'schen Kathetometermikroskop entnommen war und mit Ocular Nr. 1 den continuirlichen Theil des Strahles fast ganz im Gesichtsfelde enthielt. Ein Ocularmikrometer, dessen Scalentheil 0,177 mm entsprach, gestattete, die doppelte Wellenlänge zu messen; die vorkommenden Wellenlängen liegen zwischen 3,56 und 7,36 mm. Die Resultate der Messungen sind in der Tabelle 1 enthalten.

Es ist dort stets die Oberflächenspannung zwischen dem Amalgam und dem Electrolyten vor dem Zusatz des Metallsalzes gleich 100 gesetzt.

Tabelle 1.

HgCu 0,00505 Proc.		**HgSn** 0,00625 Proc.	
$MgSO_4$ 1,044 [1]	100	HCl	100
$MgSO_4 + CuSO_4$	92,2	$HCl + SnCl_2$	98,0
HCl 1,008 [1]	100	H_2SO_4 1,050 [1]	100
$HCl + CuCl_2$	59,7	$H_2SO_4 + Sn(SO_4)_2$	101,3
$C_2H_4O_2$ 1,023 [1]	100	$ZnSO_4$	100
$C_2H_4O_2 + (C_2H_4O_2)_2Cu$	91,8	$ZnSO_4 + Sn(SO_4)_2$	98,9
KNO_3	100		
$KNO_3 + Cu(NO_3)_2$	86,5	**HgZn** 0,0052 Proc.	
$Zn(NO_3)_2$	100	NaCl 1,028 [1]	100
$Zn(NO_3)_2 + Cu(NO_3)_2$	89,3	$NaCl + ZnCl_2$	100
NaCl 1,028 [1]	100	$MgSO_4$ 1,044 [1]	100
$NaCl + CuCl_2$	60,6	$MgSO_4 + ZnSO_4$	100
$(C_2H_4O_2)_2Pb$	100	$ZnSO_4$ 63,9 Proc.	100
$(C_2H_4O_2)_2Pb + (C_2H_4O_2)_2Cu$	96,2	$ZnSO_4 + HgSO_4$	100
H_2SO_4 1,050 [1]	100	H_2SO_4 2,6 Proc.	100
$H_2SO_4 + CuSO_4$	94,4	$H_2SO_4 + ZnSO_4$	101,5
$Pb(NO_3)_2$	100	HCl 1,008 [1]	100
$Pb(NO_3)_2 + Cu(NO_3)_2$	85,1	$HCl + ZnCl_2$	100
HgPb 0,010 Proc.			
KNO_3	100	**Hg**	
$KNO_3 + Pb(NO_3)_2$	100	H_2O	100
$(C_2H_4O_2)$	100	$H_2O + HgSO_4$	68,5
$C_2H_4O_2 + (C_2H_4O_2)_2Pb$	102,2	H_2SO_4 26 Proc.	100
$Pb(NO_3)_2$	100	$H_2SO_4 + HgSO_4$	70,8
$Pb(NO_3)_2 + Ni(NO_3)_2$	100	H_2SO_4 77,4 Proc.	100
$(C_2H_4O_2)_2Cd$	100	$H_2SO_4 + HgSO_4$	55,0
$(C_2H_4O_2)_2Cd + (C_2H_4O_2)_2Pb$	100	$MgSO_4$	100
HgCd 0,00923 Proc.		$MgSO_4 + HgSO_4$	67,8
KJ	100	KCN	100
$KJ + CdJ_2$	95,5	$KCN + Hg(CN)_2$	98,1
$C_2H_4O_2$	100	NaCl	100
$C_2H_4O_2 + (C_2H_4O_2)_2Cd$	100	$NaCl + HgCl_2$	75,9
HCl 1,008 [1]	100	$ZnSO_4$	100
$HCl + CdCl_2$	100	$ZnSO_4 + HgSO_4$	58,5
$MgSO_4$	100		
$MgSO_4 + CdSO_4$	100		

1) Specifisches Gewicht.

Digitized by Google

Neben den Amalgamen ist auch Quecksilber in derselben Weise untersucht, und es hat sich gezeigt, dass die mit den schwingenden Strahlen gewonnenen Resultate mit den am Capillarelectrometer erhaltenen in Uebereinstimmung sind. Aus den Zahlen der Tabelle erhellt, dass die Oberflächenspannung von Hg in Lösungen von schwefel-, salz- und salpetersauren Salzen, von HgCu in Lösungen von schwefel-, salz-, salpeter- und essigsauren Salzen, von HgCd in KJ-Lösung, von HgSn in Salzsäurelösung durch Zusatz des betreffenden Metallsalzes, welches dieselbe Säure wie die Lösung hat, vermindert wird. dass dagegen die Wirkung ausbleibt bei Hg in KCN-Lösung, bei HgZn in Lösungen von schwefel- und salzsauren Salzen, bei HgPb in Lösungen von salpeter- und essigsauren Salzen, bei HgCd in Lösungen von essig-, salz- und schwefelsauren Salzen, bei HgSn in Schwefelsäurelösung.

Da nun beim Quecksilber der aufsteigende Ast der Oberflächenspannungscurve auf die Wirkung des Quecksilbersalzes zurückgeführt ist, so liegt es nahe, das Verhalten der oben genannten Amalgame und Salzlösungen gegeneinander am Capillarelectrometer zu untersuchen. Zu dem Zwecke wurde das in die Capillare endigende Glasrohr mit dem Amalgam gefüllt; die Salzlösung befand sich in einem Glastroge mit parallelen Wänden, dessen Boden mit dem gleichen Amalgam bedeckt war. An einem Quecksilbermanometer liess sich der Druck ablesen, welcher nach der Polarisation den Meniscus an dieselbe Stelle der Capillaren zurückführte. Zugleich wurde bei Kurzschluss des Electrometers der in dem Glastroge befindlichen Salzlösung ein wenig Lösung des Metallsalzes von derselben Säure, wie sie der Electrolyt enthielt, beigemischt. Auf diese Weise ergab sich eine Controlle der an den Amalgamstrahlen gemachten Beobachtungen, denn eine durch den Zusatz bewirkte Veränderung der Oberflächenspannung musste sich in der Einstellung des Meniscus bemerklich machen. Die gefundenen Zahlen finden sich in Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus dieser Tabelle erhellt, dass die Oberflächenspannungscurve des HgCu in H_2SO_4- und HCl-, des HgSn in H_2SO_4- des HgPb in HCl-, des HgCd in KJ-Lösungen einen aufsteigenden und einen absteigenden Ast besitzt, dass der aufsteigende Ast fehlt, wenn HgZn in Lösungen von schwefel-

Tabelle 2.[1])

HgCu 0,0033 Proc.

Polarisirende Kraft in Volt	H_2SO_4 sp.Gw. 1,014	H_2SO_4 spec. Gew. 1,303	H_2SO_4 spec. Gew. 1,803	HCl spec. Gew. 1,004	NaOH spec. Gew. 1,034	KCN spec. Gew. 1,019
0,000	0	0	0	0	0	0
0,040	+ 6	+ 7	+19	+12	− 2	− 7
0,097	12	13	29	26	− 4	− 16
0,185	20	24	33	37	− 9	− 47
0,339	29	40	67	41	− 21	− 63
0,406	31	45	77	41	− 28	− 77
0,508	31	52	88	39	− 41	−101
0,676	20	58	103*	29	− 63	−137
0,816	17	54*			−123	
1,016	− 1	41*				
1,360	−47					

In Lösungen von KJ, $MgSO_4$, $(C_2H_3O_2)_2Pb$ ist die Bewegung des Meniscus unsicher. Höhe der HgCu-Säule 365 mm. Bei Füllung des Capillarelementes mit H_2SO_4 = 1,097 bewirkt Zusatz von $CuSO_4$-Lösung eine Bewegung des Meniscus um 20 Sctb. nach dem Ende der Capillaren.

HgZn 0,00535 Proc.

Polarisirende Kraft in Volt	H_2SO_4 spec. Gew. 1,014	$MgSO_4$ spec. Gew. 1,032	NaOH spec. Gew. 1,020	NaCl spec. Gew. 1,032
0,000	0	0	0	0
0,040	− 4	− 7	− 4	− 6
0,097	−12	−16	−14	−
0,185	−24	−30	−28	−27
0,339	−46	−56	−59	−55
0,406	−37*			
0,508	−34*			
0,676	−45*			

Zusatz von $ZnSO_4$-Lösung, wenn das Capillarelement mit H_2SO_4 oder $MgSO_4$ von Zinkoxydnatron gelöst in NaOH, wenn das Capillarelement mit NaOH und NaCl gefüllt ist, übt keinen Einfluss auf die Stellung des Meniscus aus. In $ZnSO_4$-Lösung spec. Gew. = 1,066 bringt kathodische Polarisation mit Kräften bis zu 1 Volt keine Bewegung des Meniscus hervor.

1) Ein * neben einer Zahl bedeutet das Auftreten von Gasentwickelung.

Digitized by Google

HgSn 0,0063 Proc.

Polarisirende Kraft in Volt	HCl spec. Gew. 1,008	H_2SO_4 spec. Gew. 1,050	H_2SO_4 anodisch polarisirt
0,000	0	0	0
0,041	+ 4	0	− 1,5
0,099	+ 5	− 1	− 6,0
0,188	+ 2	− 4	−17
0,345	+ 9	−13	
0,690	−41*	−54*	

Höhe der HgSn-Säule 386 mm. In HCl Abstand des Meniscus von Ende der Capillaren 63,0 Scth., nach Zusatz von $SnCl_2$-Lösung 51,0 Scth. In H_2SO_4 Abstand des Meniscus vom Ende der Capillaren 68,5$_8$ Scth. nach Zusatz von $SnSO_4$-Lösung 68,8 Scth. von $Sn(SO_4)_2$-Lösung 69,5 Scth.

HgCd 0,0075 Proc.

Polarisirende Kraft in Volt	H_2SO_4 spec. Gew. 1,050	KJ spec. Gew. 1,044	HCl spec. Gew. 1,008	HCl spec. Gew. 1,008 anodisch	$C_2H_4O_2$ spec. Gew. 1,023	$C_2H_4O_2$ anodisch polarisirt
0,000	0	0	0	bis 0,343 V. keine Bewegung	bis 0,187 V. keine Bewegung	0
0,040	− 1	+ 5	− 1			0
0,098	− 5	+ 5	− 3			0
0,187	−11	− 0,2	− 8			− 5
0,343	−25	− 17	−23		− 1	−10
0,687	−52	− 60		−37	−13	−21
1,030		−143			−39	−30

Höhe der HgCd-Säule 371 mm. In H_2SO_4 Abstand des Meniscus vom Ende der Capillaren 62 Scth. nach Zusatz von $CdSO_4$ 62 Scth.; in KJ-Lösung sind vor und nach Zusatz von CdJ_2 die Abstände 51 Scth und 44 Scth., in $C_2H_4O_2$-Lösung 55,8 Scth. und 56,0 Scth.

HgPb 0,00402.

Polarisirende Kraft in Volt	$C_2H_4O_2$ spec. Gew. 1,023	HCl spec. Gew. 1,008	HCl anodisch polarisirt
0,000	0	0	0
0,041	0	+ 4	− 7
0,098	0	+ 2	−13
0,186	− 0,5	− 1	−34
0,339	− 5,5	−10	
0,667	−25	−43	
0,985	−49*	−52*	

Höhe der HgPb-Säule 430 mm. In $C_2H_4O_2$ bei Kurzschluss Meniscus bei Scth. 96, nach Zusatz von $(C_2H_3O_2)_2Pb$ bei 96. In HCl bei Kurzschluss Meniscus bei 50, nach Zusatz von $PbCl_2$ bei 46.

und salzsauren Salzen, HgSn in HCl-, HgPb in $C_2H_4O_2$-, HgCd in H_2SO_4-, HCl- und $C_2H_4O_2$-Lösungen kathodisch polarisirt wird. Vergleicht man die in den Tabellen 1 und 2 enthaltenen Resultate, so stellt sich heraus, dass in allen Fällen, in denen Zusatz des Metallsalzes eine Verminderung der Oberflächenspannung des Amalgams gegen einen Electrolyten, welcher mit dem Metallsalz die Säure gemein hat, hervorruft, auch die Oberflächenspannungscurve einen aufsteigenden Ast besitzt, dass überall, wo der Zusatz von Metallsalz auf die Oberflächenspannung ohne Wirkung ist, der aufsteigende Ast fehlt. Der Zusatz von Metallsalz zu dem Electrolyten bei kurz geschlossenem Capillarelectrometer hat in allen Fällen die an den schwingenden Strahlen gemachten Beobachtungen bestätigt. Ausnahmslos ist demnach der aufsteigende Ast der Oberflächenspannungscurve auf die Verminderung der Concentration des Metallsalzes am Meniscus zurückzuführen.

Das Fehlen des aufsteigenden Astes bei der Polarisation von HgCu in NaOH- und KCN-Lösungen, welches aus den in Tabelle 2 mitgetheilten Zahlen ersichtlich ist, lässt sich folgendermaassen erklären: In NaOH ist weder Cu- noch Hg-Salz vorhanden; bei kathodischer Polarisation wird am Meniscus Na abgeschieden, sodass sich HgNa bildet, dem eine geringere Oberflächenspannung zukommt, als dem HgCu. In KCN-Lösung bildet sich an der Berührungsstelle von HgCu und Electrolyt das Doppelsalz $Cu(CN)_2 . 2KCN$, welches gerade wie das analoge Silbersalz als ein Kalium-, nicht als ein Kupfersalz aufzufassen ist, dessen Kation 2K ist, sodass auch hier bei kathodischer Polarisation sofort HgK gebildet wird, dessen Oberflächenspannung geringer ist als die des HgCu.

Nach einem im Jahre 1877 von Hrn. Lippmann[1]) ausgesprochenen Satze ist die Oberflächenspannung von Quecksilber gegen einen Electrolyten lediglich abhängig von der Potentialdifferenz zwischen beiden Körpern, unabhängig von der chemischen Beschaffenheit der Flüssigkeit. Er hat diesen Satz so bewiesen, dass er in dem Fig. 1 gezeichneten Apparate das Quecksilber mit verdünnter Schwefelsäure überschichtete, welches dann in beiden Schenkeln *A* und *A'* gleich hoch stand:

1) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) **12.** p. 265. 1877.

Digitized by Google

setzte er dann in dem einen Schenkel der Flüssigkeit ein wenig Salzsäure zu, so wurde das Quecksilber in diesem Schenkel herabgedrückt, um sich sofort wieder in der gleichen Höhe wie im benachbarten Schenkel einzustellen, wenn beide Flüssigkeiten durch einen Heber verbunden und dadurch nach Lippmann auf gleiches Potential gebracht wurden. Bei Zusatz von Chromsäure tritt die gleiche Erscheinung auf mit dem Unterschiede, dass nach dem Zusatz zuerst eine Verminderung der Capillardepression beobachtet wird. Die Vorgänge sind leicht zu erklären durch die Wirkung des Quecksilbersalzes auf die Oberflächenspannung zwischen Quecksilber und Flüssigkeit. Durch den Zusatz von HCl zu der H_2SO_4 in dem einen Schenkel wird dort Hg ausgefällt und die Concentration des Hg-Salzes vermindert und demgemäss die Oberflächenspannung vermehrt [1]), sodass die Capillardepression zunimmt. Zusatz von CrO_3 in dem einen Schenkel gibt dort Anlass zu Bildung von viel Hg-Salz, sodass die Oberflächenspannung abnimmt und die Capillardepression vermindert wird.

Werden nun die Flüssigkeiten in beiden Schenkeln durch einen Heber miteinander verbunden, so entsteht ein galvanisches Element $Hg \mid HgSalz_{conc.} H_2SO_4 HgSalz_{verd.} \mid Hg$, dessen in die concentrirte Hg-Salzlösung eintauchende Hg-Masse sich wie der Cu-Pol des Daniell'schen Elementes verhält. Durch den entstehenden Concentrationsstrom wird an der anderen Hg-Electrode solange Hg-Salz gebildet, bis die Concentration des Salzes an beiden Polen die gleiche ist; dann muss auch die Oberflächenspannung in beiden Menisken die nämliche sein und müssen sich beide in derselben Höhe einstellen.

Die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Flüssigkeit spielt bei dieser Erklärung keine Rolle. In gewissen Fällen vermag man zwischen zwei Quecksilbermassen eine Potentialdifferenz hervorzurufen, ohne dass zugleich eine Aenderung der Oberflächenspannung eintritt.

Hat man z. B. in zwei durch einen Heber verbundenen Gefässen Quecksilber unter KCN-Lösung und setzt in dem einen $Hg(CN)_2$-Lösung zu, so erhält man eine Potentialdifferenz [2]),

1) Vgl. E. Warburg, Wied. Ann. **38.** p. 337. 1889.

2) G. Meyer, Wied. Ann. **45.** p. 519. 1892; F. Paschen, Wied. Ann. **43.** p. 593. 1891.

aber keine Veränderung der Oberflächenspannung, wie aus Tabelle 1 p. 448 hervorgeht. Man vermag infolge der auf p. 847 beschriebenen Experimente zu übersehen, dass ein dem Lippmann'schen Satze entsprechendes Verhalten eintreten wird, wenn anstatt Quecksilber der Apparat (Fig. 1) Amalgame enthält, deren Oberflächenspannung durch Zusatz einer Lösung des Metallsalzes verringert wird, dass dagegen durch den Zusatz eine Potentialdifferenz zwischen den Menisken entsteht ohne eine gleichzeitige Aenderung der Oberflächenspannung, wenn Hinzufügung des Metallsalzes die Capillaritätsconstante nicht beeinflusst. In der Tabelle 3 sind eine Reihe von electromotorischen Kräften zusammengestellt, welche dadurch hervorgerufen sind, dass man der in der ersten Columne genannten Combination der Flüssigkeit über der einen Hg- bez. Amalgamfläche einige Tropfen einer Hg- bez. Metallsalzlösung zufügte. In sämmtlichen Fällen traten Spannungen in dem erwarteten Sinne auf. Hiernach sind also Veränderungen der Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeit und Quecksilber bez. Amalgam nicht immer mit Veränderungen der Oberflächenspannung verbunden.

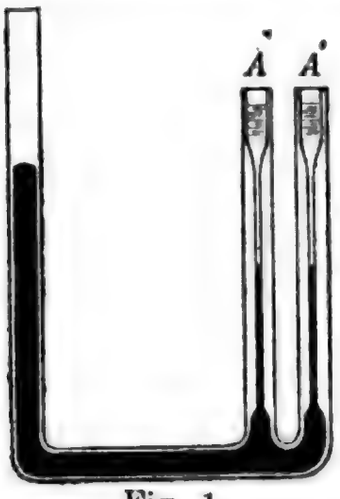


Fig. 1.

Zur völligen Erklärung des Verlaufes der Oberflächenspannungscurve ist noch die Entstehung des absteigenden Astes klarzulegen. Hier liegen bis jetzt nur Beobachtungen am Quecksilber vor und in einer früheren Abhandlung[1]) habe ich gezeigt, dass, wenn im Quecksilbercapillarelectrometer Lösungen von K_2SO_4, K_2CO_3, Na_2CO_3, KCl benutzt werden, nach Zersetzung des Hg-Salzes am Meniscus Amalgambildung auftritt. Dieser Vorgang äussert sieh in den Beobachtungen so, dass bei kathodischer Polarisation mit wachsenden electromotorischen Kräften die Oberflächenspannung nach Erreichung des Maximums, welches nach Zersetzung des ganzen vor-

1) G. Meyer, Wied. Ann. **45.** p. 508. 1892. Hrn. Arrhenius (Zeitschr. für phys. Chem. **2.** p. 805. 1893), der bezüglich der Electrolyse der Alkalisalze zu demselben Resultate kommt, scheint die vorher citirte Abhandlung entgangen zu sein.

Digitized by Google

Tabelle 3.

	Anfangs-spannung Volt	Spannung n. d. Zusatz v. Metallsalz Volt	Zusatz von
Hg $ZnSO_{4conc.}$ Hg	0	+0,154	$HgSO_4$
Hg KNO_3 $s = 1{,}046$ Hg	−0,003	+0,286	$HgNO_3$
Hg $MgSO_4$ $s = 1{,}036$ Hg	+0,009	+0,194	$HgSO_4$
HgZn $MgSO_4$ $s = 1{,}036$ HgZn	−0,002	+0,080	$ZnSO_4$
HgZn NaCl $s = 1{,}040$ HgZn	−0,008	+0,094	$ZnCl_2$
HgZn KNO_3 $s = 1{,}046$ HgZn	−0,003	+0,034	$Zn(NO_3)_2$
HgCu $MgSO_4$ $s = 1{,}036$ HgCu	−0,011	+0,100	$CuSO_4$
HgCu KNO_3 $s = 1{,}046$ HgCu	−0,005	+0,105	$Cu(NO_3)_2$
HgCu NaCl $s = 1{,}040$ HgCu	+0,003	+0,226	$Cu(NO_3)_2$
HgCd KJ $s = 1{,}044$ HgCd	0,000	+0,028	CdJ_2
HgCd $C_2H_4O_2$ $s = 1{,}023$ HdCd	−0,031	+0,008	$Cd(C_2H_4O_2)_2$
HgCd $MgSO_4$ $s = 1{,}042$ HgCd	0,000	+0,041	$CdSO_4$
HgCd NaCl $s = 1{,}026$ HgCd	0,000	+0,078	$CdCl_2$
HgPb NaCl $s = 1{,}026$ HgPb	0,000	+0,102	$PbCl_2$
HgPb KNO_3 $s = 1{,}028$ HgPb	−0,005	+0,105	$Pb(NO_3)_2$
HgPb $C_2H_4O_2$ $s = 1{,}023$ HgP	−0,015	+0,017	$Pb(C_2H_4O_2)_2$
HgSn NaCl $s = 1{,}025$ HgSn b	−0,082	+0,005	$SnCl_2$
HgSn H_2SO_4 $s = 1.050$ HgSn	−0,003	+0,0015	$Sn(SO_4)_2$ gel. in H_2SO_4 $s = 1{,}050$

handenen Hg-Salzes eintritt, wieder abnimmt und schliesslich einen constanten Endwerth annimmt. Diese Abnahme rührt daher, dass die gebildeten Amalgame in den oben genannten Electrolyten nachgewiesenermaassen eine geringere Oberflächenspannung besitzen, als das bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirte Quecksilber. Der constante Endwerth der Oberflächenspannung fällt zusammen mit der Oberflächenspannung des gebildeten Amalgams gegen den betreffenden Electrolyten.[1]) Wird im Capillarelectrometer als Electrolyt Schwefel- oder Salzsäure angewendet, so findet nach Erreichung des Maximums der Oberflächenspannung Wasserstoffentwickelung statt. Ob durch diese Gasentwickelung der absteigende Ast der Oberflächenspannungscurve bedingt wird oder auf welchen chemischen Process dieser zurückgeführt werden kann, ist bis jetzt nicht bekannt. Ich habe die Vermuthung ausgesprochen, dass am Meniscus sich Quecksilberwasserstoff bildet und dass diesem Körper in Schwefel- und Salzsäure eine geringere Oberflächenspannung zukommt, als

1) G. Meyer, Wied. **45.** p. 521. 1892.

Digitized by Google

dem bis zum Maximum polarisirten Quecksilber, und diese Vermuthung erschien nicht unzulässig, da ein solcher Körper bereits im Jahre 1870 beschrieben ist. Mit diesem wurden daher zunächst einige Versuche angestellt.

Der Quecksilberwasserstoff wurde den Angaben von Löw[1]) folgend dargestellt, indem man in die verticalen Schenkel eines aus Glasröhren zusammengeblasenen *H* gleiche Volumina von 1—2 proc. Zinkamalgam und Platinchlorid, welches $\frac{1}{10}$ Proc. festes Salz enthält, einbrachte, mit der Wasserluftpumpe evacuirte und abschmolz. Nachdem das ganze in Eis auf 0° abgekühlt war, wurde durch Kippen des Apparates das Zinkamalgam in die Platinchloridlösung entleert, nach heftigem Durchschütteln der eine Schenkel des *H* geöffnet und der schlammige schwarze Inhalt in verdünnte Salzsäure entleert. Nach Aufhören der starken Gasentwickelung wurde mit viel Wasser ausgewaschen. Es bleibt dann ein metallisch glänzender Körper von butterartiger Consistenz zurück, der sich von überschüssigem Quecksilber mechanisch leicht trennen lässt. Dieser Körper ist nach Löw Quecksilberwasserstoff oder Hydrogeniumamalgam.

Den Wasserstoffgehalt stellte ich so fest, dass etwa 1 ccm im Kohlensäurestrom erhitzt und das austretende Gas über Kalilauge vom specifischen Gewicht 1,27 aufgefangen wurde. Es fanden sich 11 ccm Gas, welche die Kalilauge nicht absorbirte, und welche nach der Darstellungsmethode für Wasserstoff zu halten sind. Als charakteristisch für Quecksilberwasserstoff giebt Löw an, dass er übermangansaures Kali entfärbt, Eisenchlorid zu Eisenchlorür, Ferridcyankalium zu Ferrocyankalim reducirt. Ein Versuch, bei dem die Wirkung auf Eisenchlorid und Ferridcyankalium durch Bildung von Berliner Blau nachgewiesen wurde, bestätigte diese Angaben; aber ein mit reinem destillirten Quecksilber ausgeführter Controllversuch zeigte, dass mit diesem allein die obengenannten Reductionen ebenso gut gelingen. Darauf wurde eine Portion Quecksilberwasserstoff in einem Tiegel vermittelst der Gebläseflamme heftig geglüht. Nach dieser Operation fand sich am Boden des Tiegels ein schwarzer Rückstand und an den kälter ge-

1) Löw, Journal f. prakt. Chemie. N. F. 1. p. 307—312. 1870.

bliebenen Theilen ein weisser Beschlag. Die chemische Untersuchung des Gesammtrückstandes ergab einen Gehalt des Quecksilberwasserstoffs an Platin und Zink, und zwar betrug der Gehalt des HgH, welcher zur Messung des Wasserstoffgehaltes gedient hatte, an Metall rund 1 Proc. Dieser Metallgehalt besteht hauptsächlich aus Platin, da der grösste Theil des Zinks durch das andauernde Glühen verjagt sein muss. Schliesslich wurde ein Theil des frisch hergestellten Körpers unter dem Mikroskop betrachtete, wobei man sah, dass kein einheitlicher Körper vorlag, sondern in dem Quecksilber schwarze Partikeln eingebettet waren, welche für Platinschwamm zu halten sind. Die Reductionsversuche hatte Hr. Prof. Elbs die Liebenswürdigkeit vorzunehmen; den mikroskopischen Befund hat er mit meinen Angaben übereinstimmend angegeben. Für die gewährte Unterstützung spreche ich dem genannten Hrn. meinen besten Dank aus. Nach diesen Versuchen kann man jedenfalls sagen, dass die Existenz des Quecksilberwasserstoffes noch nicht erwiesen ist, da alle angegebenen Reactionen mit reinem Quecksilber ebenso gut gelingen. Für die Bindung des vorhandenen Wasserstoffes an Quecksilber sprechen gar keine Gründe; es liegt vielmehr näher den Wasserstoffgehalt mit dem unzweifelhaften Vorhandensein von Platin in Zusammenhang zu bringen. Platinamalgam selbst in sehr verdünntem Zustande vermag Wasserstoff zu absorbiren, wie sich mit Hülfe eines gewöhnlichen, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Capillarelectrometers leicht zeigen lässt. Man fügt dem unteren Quecksilber ein wenig Platinamalgam hinzu und polarisirt die grosse Quecksilberfläche kathodisch, indem man ein neben der Capillaren in die Schwefelsäure eintauchendes Platinblech als Anode benutzt. Die Wasserstoffpolarisation gibt sich bei Kurzschluss des Electrometers durch eine Vermehrung der Oberflächenspannung zu erkennen, welche an der höheren Stellung des Meniskus in der Capillaren beobachtet werden kann. Bei einem derartigem Versuche war der Einfluss einer einmaligen Wasserstoffpolarisation mit vier Volt noch nach vier Stunden merklich, während die Polarisation einer reinen Quecksilberfläche immer innerhalb einer Minute verschwand. Ein anderer Versuch den von dem Platinamalgam absorbirten Wasserstoff

auszutreiben und aufzufangen scheiterte daran, dass die absorbirte Menge sehr klein war. Es wurde ein 3 proc. Platinamalgam unter verdünnter Schwefelsäure mit Wasserstoff polarisirt, und nachdem es mit Fliespapier getrocknet war, im Kohlensäurestrome erhitzt und das Gas über Kalilauge aufgefangen. Die entwickelten Gasmengen waren aber so gering, dass sie auch von in dem Apparate zurückgebliebener Luft herrühren können. Die Verhältnisse liegen bei diesem Versuche aber auch ungünstig, da nur die an der Oberfläche des Amalgams befindlichen Platintheilchen Wasserstoff absorbiren können. Bei der Mischung von Zinkamalgam und Platinchlorid, wie sie bei der Darstellung von Quecksilberwasserstoff geschieht, geht der chemische Process nach der Gleichung:

$$3\,Hg\,Zn + Pt.Cl_4.2\,HCl = 3\,Hg + Pt + 3\,ZnCl_2 + 2H$$

vor sich. Das ausgefüllte Platin kommt mit dem nascirenden Wasserstoff in Berührung und alle Platintheilchen werden mit dem Gase gesättigt, wobei die Absorptionsfähigkeit des Platin wegen der Reinheit der Oberfläche zur vollen Geltung kommt. Wenn man noch hinzufügt, dass die Darstellung von Quecksilberwasserstoff auf anderem Wege nur durch Benutzung von Palladiumchlorid und Goldchlorid an Stelle von Platinchlorid gelungen ist und dass Palladium und Gold ebenfalls Wasserstoff absorbiren, so stehe ich nicht an zu behaupten, dass das Vorhandensein von Quecksilberwasserstoff bis jetzt nicht erwiesen ist und der als solcher beschriebene Körper ein Gemisch ist von Quecksilber und einem Platinschwamm, welcher viel Wasserstoff absorbirt hat. Für die Erklärung der capillar-electrischen Phänomene, wenn Schwefel- oder Salzsäure als Electrolyte benutzt werden, kommt demnach der von Löw Quecksilberwasserstoff genannte Körper nicht in Betracht, womit natürlich nicht die Unmöglichkeit behauptet werden soll, dass bei der electrolytischen Entwickelung von Wasserstoff an einer Quecksilberfläche eine Verbindung von Quecksilber und Wasserstoff entstehe. Dass der absteigende Ast mit einem electrolytischen Vorgange in Zusammenhang steht, macht das Verhalten dieses Theiles der Oberflächenspannungscurve in verschieden concentrirten Säuren bei verschiedenen Temperaturen nicht unwahrscheinlich.

Die Untersuchung lässt sich mittelst eines gewöhnlichen Capillarelectrometers nicht ausführen, da die bei Polarisation mit starken electromotorischen Kräften auftretende Gasentwickelung die Einstellung des Meniskus unmöglich macht. Ich habe daher in ähnlicher Weise wie Hr. F. Paschen [1]) die Einstellung des Quecksilbers in einem *U*-förmigen Rohre (Fig. 2) beobachtet, dessen anderer Schenkel 2,5 mm weit wird. Auf dem oberen nicht abgeschmolzenen Rande des 2,5 Millimeterrohres war ein dünnes Glasstäbchen festgeschmolzen, welches etwa 5 mm weit nach unten in das Rohr hineinragte und dessen Spitze möglichst genau in die Mitte des Rohres gebracht war. Das *U*-förmige mit Quecksilber gefüllte Rohr tauchte in ein Becherglas von 5 cm Durchmesser, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt war, und welches im übrigen so weit mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wurde, dass das Niveau derselben sich einige Millimeter über dem oberen Rande des 2,5 mm Rohres befand. Der weite Schenkel des *U*-förmigen Rohres war mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Durchbohrung führte luftdicht ein Platindraht, welcher den Quecksilbermeniscus im 2,5 Millimeterrohre mit den übrigen Apparaten in metallische Verbindung setzte, während die andere Durchbohrung ein Glasrohr hindurchgehen liess, über dessen oberes Ende ein Gummischlauch gestreift war. Durch Blasen mit dem Munde konnte man den Meniskus bewegen und dadurch die Flüssigkeit in dem Rohre über dem Meniskus erneuern. In das untere Quecksilber tauchte ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht. Der Meniscus wurde mit einem horizontal montirten Mikroskop von hundertmaliger Ver-

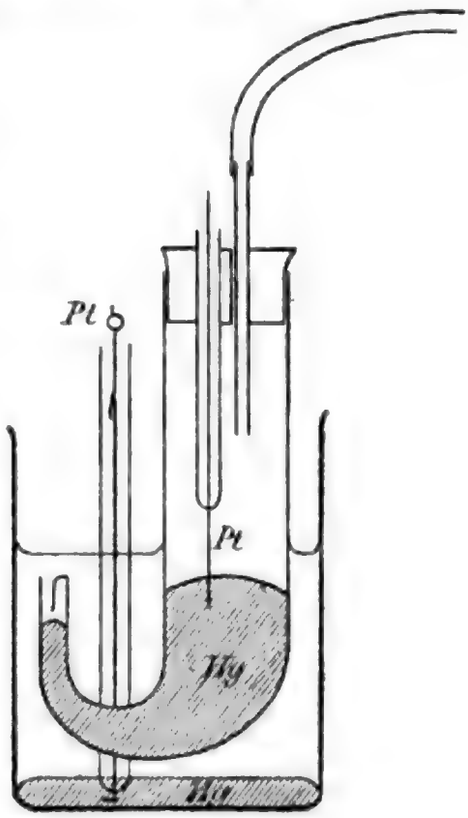


Fig. 2.

1) F. Paschen, Wied. Ann. **39.** p. 48. 1890.

grösserung beobachtet, welches sich mittelst eines Schlittens vertical auf- und abbewegen liess. Der Betrag der Verschiebung wurde bis auf 0,02 mm genau an einer auf dem Schlitten angebrachten Theilung abgelesen. Die Beobachtung geringer Bewegungen des Meniskus geschah mit einem Ocularmikrometer, dessen Scalentheil einen Werth von 0,018 mm hatte.

Mit dem beschriebenen Apparate wurde zunächst die Oberflächenspannung des Quecksilbers als Function der polarisirenden Kraft in Schwefel- und Salzsäurelösungen von verschiedener Concentration untersucht, indem man stets den Abstand des Meniscus von der Spitze des Dornes maass. Die Resultate sind in der Tab. 4 enthalten, in denen zuerst die Längen des aufsteigenden und absteigenden Astes in Millimetern, dann die des absteigenden in Procenten des aufsteigenden gegeben sind. Als Länge eines Curvenastes ist hier die Differenz der Abstände des Meniskus von Dorn bezeichnet, welche den beiden Enden des Curvenastes entspricht.

Tabelle 4.

Procentgehalt	aufst. Ast in mm	abst. Ast. in mm	aufst. Ast	abst. Ast
		HSO_4		
4,3%	1,187	0,879	100	73
16,7%	1,117	0,757	100	67,8
46,9%	1,609	0,099	100	6,2
73,7%	1,906	0,000	100	0,0
		HCl		
1,4	0,793	0,973	100	122,5
5,2	0,594	0,594	100	100
19,2	0,595	0,225	100	37,8
27,5	0,525	0,035	100	6,5

Man ersieht, dass mit zunehmender Concentration der Säuren die Länge des absteigenden Astes abnimmt, bis er schliesslich verschwindet. Eine Verkürzung des absteigenden Astes kann man nun ebenfalls erreichen durch eine Erwärmung der Lösungen, und zwar tritt diese Erscheinung in concentrirten und verdünnten Säurelösungen ein. Zur Anstellung solcher Beobachtung stand das Becherglas, welches das *U*-förmige Rohr enthielt auf einem Drahtnetz und wurde mit

einem Bunsen'schen Brenner erwärmt. Die Tabelle enthält die Resultate der Messungen, welche mit von Hrn. F. Paschen mitgetheilten Zahlen in Uebereinstimmung stehen.

Tabelle 5.

	Temperatur	Aufst. Ast in mm	Abst. Ast in mm	Abst. Ast / Aufst. Ast = 100
HCl	22	0,86	0,63	73
19,2%	80	0,80	0,08	10
HCl	22	0,86	1.02	119
1,4%	75	0,82	0,80	98
H_2SO_4	20	1,62	0,68	42
39,1%	90	1,60	0,42	26
H_2SO_4	20	1,36	0,88	65
3,8%		1,22	0,40	33

Hiernach rufen sowohl Vermehrung des Säuregehaltes als auch Erhöhung der Temperatur eine Verkürzung des absteigenden Astes hervor. Diese Thatsachen scheinen darauf hinzudeuten, dass der absteigende Ast durch einen chemischen Process bedingt ist.

Zum Schlusse mögen auch noch die bei der anodischen Polarisation geschehenden Aenderungen der Capillaritätsconstanten einigen Betrachtungen unterzogen werden. Beim Quecksilber und dem Amalgam in Lösungen, in denen Zusatz des Metallsalzes die Oberflächenspannung erniedrigt, muss anodische Polarisation eine Vermehrung des Metallsalzes am Meniskus und damit einen absteigenden Ast der Oberflächenspannungscurve hervorrufen, ein Fall, der bei der Polarisation des Quecksilbers in allen Lösungen beobachtet ist, in denen Hg-Salz sich befinden kann. Diese Erklärung ist nicht anwendbar, wenn Amalgame in Lösungen anodisch polarisirt werden, in denen Zusatz des Metallsalzes die Oberflächenspannung nicht beeinflusst. Beispiele dafür sind: HgSn in H_2SO_4-, HgCd in $C_2H_4O_2$-Lösung. Bei anodischer Polarisation bildet sich am Meniskus dieser Amalgame Metallsalz, sodass der Metallgehalt des Meniskus immer abnimmt und Quecksilber zurückbleibt. Nun ist aber wie aus gleich mitzutheilenden Messungen folgt die Oberflächenspannung von HgSn gegen H_2SO_4 und HgCd gegen $C_2H_4O_2$ grösser als die von Hg gegen beide Säuren, wodurch der absteigende Ast bei anodischer Polarisation sich erklärt.

Die Messungen wurden nach einer von Hrn. A. König [1]) zuerst benutzten Methode ausgeführt und zwar wurde dieselbe gewählt, weil die Messungen von dem Randwinkel des Quecksilbers unabhängig sind. Gegenstand der Beobachtung ist der Krümmungshalbmesser im Scheitel eines Quecksilber- oder Amalgamtropfens unter der Flüssigkeit, gegen welche die Oberflächenspannung ermittelt werden soll. Der Tropfen wurde mit Hülfe des in Fig. 2 gezeichneten Apparates hergestellt. Das Gefäss bei *A* endigt in eine ebene Platte, in welche eine conische Oeffnung eingeschliffen war. Der ganze Apparat wurde in eine Krystallisationsschale eingesetzt, durch das Rohr bei *B* mit Quecksilber bezw. Amalgam gefüllt und dann in die Schale so viel Flüssigkeit eingegossen, dass die Platte

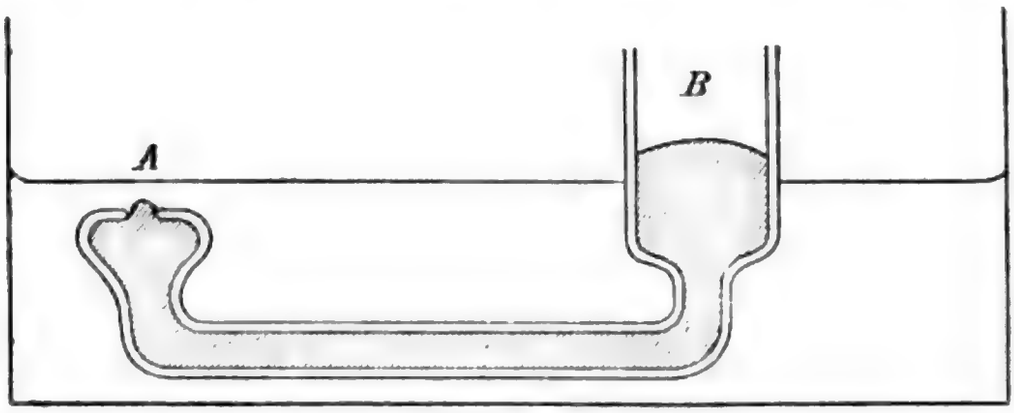


Fig. 3.

bei *A* etwa 5 mm unter Flüssigkeitsoberfläche sich befand, während das Rohr bei *B* aus derselben herausragte. Durch Einführung eines unten zugeschmolzenen Glasrohres in *B* liess sich aus der conischen Oeffnung bei *A* ein Tropfen auspressen. Nun ist durch Hrn. A. König nachgewiesen, dass bei allmählichem Herauspressen des Tropfens der Krümmungsradius im Scheitel desselben abnimmt bis zu einem Minimum, um dann wieder zuzunehmen. Hat der Krümmungsradius seinen kleinsten Werth erreicht, so stehen, wenn die ebene Platte bei *A* horizontal gestellt ist, die Oberflächenelemente des Tropfens am inneren Rande der Oeffnung vertical und der grösste Durchmesser des Tropfens ist gleich dem Durchmesser der Oeffnung. Zwischen der specifischen Cohäsion a^2 und dem

1) A. König, Wied. Ann. **16.** p. 3. 1882.

Krümmungshalbmesser r im Scheitel des Tropfens besteht in diesem Augenblicke nach Poisson die Beziehung:

$$(1) \qquad r = \frac{a(1+\sqrt{2})}{4\sqrt{\pi\sqrt{2}}} \sqrt{\frac{a}{T+a(\sqrt{2}-1)}} \cdot e^{\frac{\sqrt{2}}{a}\{T+a(\sqrt{2}-1)\}},$$

wo T den Halbmesser der Oeffnung bedeutet, aus welcher der Tropfen hervortritt. Zur Messung des Krümmungshalbmessers

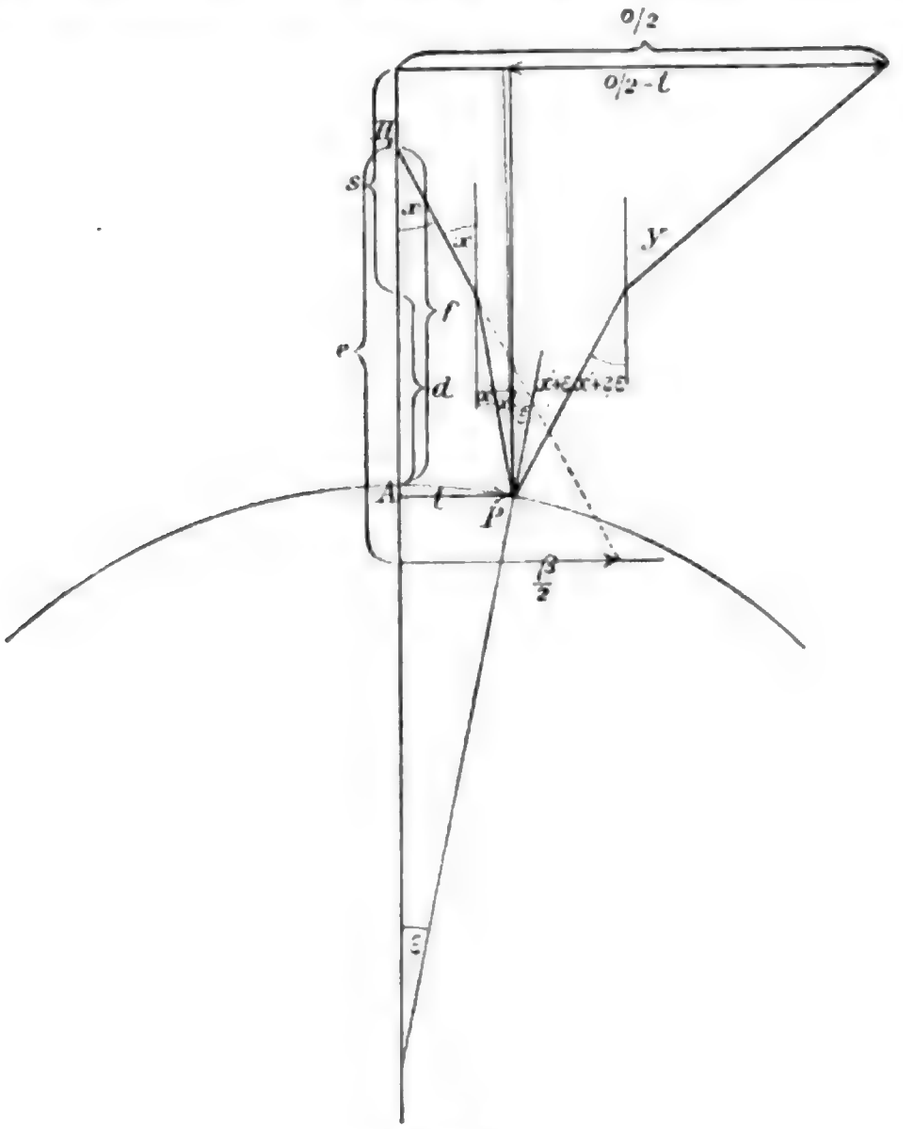


Fig. 4.

befand sich über dem Tropfen eine horizontal gestellte mattgeschliffene Glasscheibe, auf welche mit Bleistift ein Quadrat gezeichnet war. Durch eine Durchbohrung in der Mitte des Quadrates liess sich mit Hülfe eines vertical nach unten gerichteten ein Ocularmikrometer enthaltenden Mikroskopes die Grösse des Spiegelbildes des Quadrates in dem Tropfen messen. Der Apparat stand auf einem in die Wand eingemauerten

Digitized by Google

Steinconsole von solcher Festigkeit, dass die Klarheit des Bildes durch Erschütterungen nur selten litt. Mit Hülfe eines Kathetometers wurde der Abstand der das Object bildenden Glasplatte vom Tropfenscheitel $s\,d$ und von Flüssigkeitsniveau s und die Entfernung f des ersten Hauptpunktes des Mikroskopobjectivs, welches mit dem p. 847 erwähnten identisch ist, gemessen. Die Formeln zur Berechnung lassen sich leicht aus der Betrachtung der Fig. 3 ableiten. Es sei t die Cylindercoordinate des Punktes P an dem der von dem äussersten Punkte des Objectes von der Grösse 0 ausgehende Lichtstrahl gespiegelt wird, d die Dicke der Flüssigkeitsschicht über dem Tropfenscheitel, n deren Brechungsexponent, s die Entfernung von Object und Flüssigkeitsniveau, H_1 der erste Hauptpunkt des Mikroskopobjectives, f dessen Entfernung vom Tropfenscheitel, ε der Winkel den die nach A und B gezogenen Radienvectoren der Tropfenfläche miteinander bilden, β die beobachtete Bildgrösse, e die Entfernung eines Gegenstandes vom ersten Hauptpunkte, wenn der Gegenstand deutlich gesehen wird, dann ist:

$$\text{(2)} \qquad \operatorname{tg} x = \frac{\beta/2}{e};$$

$$\text{(3)} \qquad \frac{\sin x}{\sin x'} = n;$$

$$\text{(4)} \qquad \frac{\sin y}{\sin (x' + z\,\varepsilon)} = n;$$

$$t = (f - d)\operatorname{tg} x + \big(d + r(1 - \cos\varepsilon)\big)\operatorname{tg} x'.$$

Hierfür kann man schreiben, da bei allen Versuchen $\cos\varepsilon$ nur wenig von 1 verschieden war

$$\text{(5)} \qquad t = (f - d)\operatorname{tg} x + d\operatorname{tg} x'.$$

$$\text{(6)} \qquad \frac{0}{2} - t = d\operatorname{tg}(x + 2\varepsilon) + s\operatorname{tg} y.$$

Aus den Gleichungen (4) und (6) findet man durch Versuche den Werth von ε. Es ist nun, wenn z die Coordinaten der Tropfenfläche senkrecht zu t bedeuten:

$$\operatorname{tg}\varepsilon = -\frac{dz}{dt}$$

und der Krümmungsradius wird dann nach der von Hrn. König gegebenen Formel

Digitized by Google

$$(7) \qquad r = -\frac{1}{\frac{dx}{dt}}\left\{ t + {}^1/_4 \frac{t^3}{a^2} + \dots \right\}$$

gefunden. Aus den Gleichungen (6) und (7) sind dann durch successive Näherungen r und a zu bestimmen, wobei man sich die numerische Rechnung durch Anlegung einer Hülfstafel zu erleichtern vermag. Nach Kenntniss von a ergiebt sich die Oberflächenspannung α aus

$$(8) \qquad \alpha = \tfrac{1}{2} a^2 \sigma ,$$

wo σ die Differenz der specifischen Gewichte von Quecksilber und Flüssigkeit bedeutet. Die specifischen Gewichte der Lösungen waren mittelst einer Westphal'schen Wage, die Brechungsexponenten mit einem Meyerstein'schen Hohlprisma für Na und Tl-Licht bestimmt. Für n wurde in der Rechnung das Mittel dieser beiden Brechungsexponenten benutzt. Der kathetometrisch gemessene Durchmesser der Oeffnung, aus welcher der Tropfen hervortrat, betrug 8,44 mm. Eine Probe für die Güte des zusammengestellten Apparates ergab die Messung der Oberflächenspannung von Quecksilber gegen Luft, welche sich im Mittel aus 8 Beobactungen gleich 57,2 mg/mm fand. Die äussersten Werthe waren 55,6 und 58,6 mg/mm Hr. Quincke [1]) gibt diese Grösse zu 55,78 mg/mm an aus Messungen der Depression von reinem Quecksilber in Capillarröhren von Jenenser Glas. Beide Methoden liefern genügend übereinstimmende Werthe. Als ein Vortheil macht sich bei dem König'schen Verfahren der Umstand geltend, dass man durch Ueberfliessen über den Rand die Oberfläche des Quecksilbers zu reinigen im Stande ist.

Bei der Messung der Oberflächenspannung von Quecksilber gegen Schwefelsäure stand zuweilen der Tropfen mit einer grossen Quecksilberoberfläche, die sich in einer Krystallisationsschale von etwa 5 cm Durchmesser unter der Oberfläche des Electrolyten befand in metallischer Verbindung. Da aber eine Unterbrechung der Verbindung keinen Einfluss auf die Resultate äusserte, so unterblieb diese Vorsichtsmaassregel bei späteren Versuchen. Es mögen jetzt die vollständigen

1) Quincke, Wied. Ann. **52.** p. 19. 1894.

Versuchsdaten für die Messung der Oberflächenspannung von Quecksilber gegen Schwefelsäure folgen.

H_2SO_4 spec. Gew, 1,0559

Temperatur 20,2°

$\beta = 1{,}558$ mm; $s = 131{,}1$ mm; $d = 3{,}71$ mm; $f = 159{,}3$ mm;

$t = 0{,}771$ mm; $x = 0{,}2791°$ $x' = 0{,}2077°$; $\varepsilon = 4{,}6195°$;

$r = 9{,}77$ mm; $a = 2{,}470$; $\alpha = 38{,}1 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$.

Das Mittel aus drei Beobachtungen gibt für diese Grösse den Werth 39,2 mg/mm in einer 8 proc. Säure. Wird der Quecksilbertropfen bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirt, während als Anode eine grosse Quecksilberfläche dient, so findet sich im Mittel aus zwei Beobachtungen $\alpha = 51{,}6$. Hr. A. König[1]) gibt für die maximale Oberflächenspannung gegen Schwefelsäure von 5 Proc. den Werth 47,8 mg/mm, und Hr. Paschen[2]) gegen 10 proc. für die maximale und natürliche die Werthe 43,0 mg/mm und 31,6 mg/mm. Unterschiede in der Concentration der Säure können die Abweichungen nicht hervorgerufen haben, denn wie aus den hier nicht aufgeführten Messungen der beiden genannten Beobachter hervorgeht, ist die Oberflächenspannung von Quecksilber gegen Schwefelsäure nur in geringem Maasse von der Concentration der Säure abhängig, wenn diese 25 Proc. nicht übersteigt. Die König'sche Beobachtung ist mit der meinigen nicht vergleichbar, da bei der ersteren der Quecksilbertropfen mit einem von zwei in Schwefelsäure tauchenden Platinblechen, zwischen denen eine Polarisation von 1,85 Dan. aufrecht erhalten wurde, bei der letzteren mit einer grossen Quecksilberfläche in metallischer Verbindung stand. Diese zweite Anordnung hat auch Hr. Paschen angewendet, aber er misst die Depression des Quecksilbers unter der Säure in Capillarröhren unter der Voraussetzung, dass der Randwinkel Null ist. Wenn diese Voraussetzung nicht genau zutrifft, und von einer Prüfung derselben ist nichts erwähnt, so müssen die Capillarconstanten zu klein ausfallen. Die Differenz zwischen der maximalen und natürlichen Oberflächenspannung findet Hr. Paschen

1) König, Wied. Ann. **16.** p. 21. 1882.
2) Paschen, Wied. Ann. **40.** p. 39. 1890.

11,4 mg/mm und meine Beobachtungen ergaben in naher Uebereinstimmung 12,4 mg/mm.

Weitere Messungen lieferten für

Hg gegen $C_2H_4O_2$ spec. Gew. = 1,006 $\alpha = 41{,}2$

HgSn von 0,0796 Proc. gegen H_2SO_4 spec. Gew. = 1,0559 $\alpha = 47{,}8$

HgCd von 0,0325 Proc. gegen $C_2H_4O_2$ spec. Gew. = 1,0063 $\alpha = 49{,}9$

Die Capillaritätsconstanten der Amalgame übertreffen die von Quecksilber in den gleichen Lösungen, sodass die auf p. 861 gegebene Erklärung der Bewegungen des Meniscus des Capillarelectrometers als zutreffend anzusehen ist.

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen, dass alle Bewegungen des Meniscus eines mit Hg, HgCu, HgZn, HgSn, HgCd, HgPb gefüllten Capillarelectrometers in den verschiedensten Electrolyten dadurch zu erklären sind, dass bei der Polarisation, einerlei in welchem Sinne, sofort eine Electrolyse auftritt, hierbei erfährt entweder der Electrolyt am Meniscus eine Veränderung oder das Quecksilber des Meniscus geht mit den Producten der Electrolyse, wie z. B. bei der Amalgambildung, eine Verbindung ein. Je nachdem nun die Oberflächenspannung des Meniscus gegen den durch die Electrolyse veränderten Electrolyten oder die Oberflächenspannung des veränderten Meniscus gegen den Electrolyten grösser oder kleiner als vor Anwendung des Stromes ist, erfolgt in der Capillaren des Electrometers eine aufwärts- oder abwärtsgehende Bewegung des Meniscus. Wir wollen diese Erklärung der capillarelectrischen Phänomen als Leitungsstromtheorie bezeichnen.

Beobachtet man bei kathodischer Polarisation von Quecksilber oder irgend einem Amalgam einen aufsteigenden und einen absteigenden Ast der Oberflächenspannungscurve, so bedeutet dies nach der Leitungsstromtheorie, dass zwei electrolytische Processe nacheinander vor sich gehen, von denen einer eine Vermehrung, der andere eine Verminderung der Oberflächenspannung im Gefolge hat. Das Maximum der Oberflächenspannung tritt bei einer polarisirenden Kraft ein, welche einem zwischen den beiden Processen stattfindenden Zustande der Oberfläche entspricht. Nach Hrn. v. Helmholtz wird die Polarisation des Meniscus im Capillarelectrometer

als ein Ladungsphänomen aufgefasst. Zwischen Quecksilber und Electrolyt besteht eine Contactpotentialdifferenz, welche zur Entstehung einer electrischen Doppelschicht Anlass gibt, deren positiver Theil im Quecksilber liegt. Wird das Quecksilber kathodisch polarisirt, so vermindert sich die positive Ladung und die Oberflächenspannung nimmt zu, bis Gleichheit des Potentials zwischen Metall und Electrolyt besteht. Eine Polarisation mit stärkeren Kräften ruft dann wieder durch die electrostatische Wirkung der in dem Meniscus vorhandenen negativen Ladung Verminderung der Oberflächenspannung hervor. Wir wollen diese Erklärung der beiden Aeste der Oberflächenspannungscurve als die Ladungsstromtheorie bezeichnen. Eine bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirte Quecksilbermasse besitzt demnach gegen den angrenzenden Electrolyten keinen Potentialunterschied. Ladungslos lässt sich nun nach dieser Theorie auch eine Quecksilbermasse machen, deren Oberfläche sich schnell vergrössert, wie dies beim Electrolyten geschieht. Hiernach sollte zwischen einer tropfenden Quecksilberelectrode und einer ruhenden Quecksilbermasse eine Potentialdifferenz stattfinden, welche, mit entgegengesetztem Vorzeichen als polarisirende Kraft benutzt, den Meniscus des Capillarelectrometers ladungslos macht, d. h. seine Oberflächenspannung zum Maximum bringt. Das Experiment bestätigt diese Folgerung und gibt unter der Voraussetzung, dass der Meniscus bei der Polarisation statisch geladen wird, die Möglichkeit an die Hand, einen Electrolyten ohne Potentialsprung mit einem Electrometer zu verbinden. Auf diese Betrachtungen ist die Methode begründet, mit Benutzung von Tropfelectroden die Contactpotentialdifferenzen zwischen Metallen und Electrolyten zu messen. Die Leitungsstromtheorie verlangt gleichfalls, dass die Potentialdifferenz zwischen tropfendem und ruhendem Quecksilber an einem Electrolyten entgegengesetzt gleich ist der electromotorischen Kraft, welche den Meniscus eines mit demselben Electrolyten gefüllten Capillarelectrometers zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirt, ohne dass die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Electrolyt den Werth Null hat. Durch Polarisation bis zum Maximum der Oberflächenspannung wird der Meniscus des Capillarelectrometers von Quecksilbersalz

Digitized by Google

befreit und es entsteht in dem Capillarelectrometer ein Element

Hg | Electrolyt, Hg-Salz | Hg,

dessen Spannung die electromotorische Gegenkraft der Polarisation darstellt.

Lassen wir eine Tropfelectroden in einem Electrolyten über ruhendem Quecksilber spielen, so taucht der Hg-Strahl in einen Hg-Salz freien Electrolyten, während das ruhende Quecksilber mit Hg-Salz bedeckt ist. Wir haben also auch hier ein Element

Hg | Electrolyt, Hg-Salz | Hg

und müssen auch hier dieselbe electromotorische Kraft haben, welche den Meniscus zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirt, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen. In diesem Falle führen also beide Theorien zu denselben Consequenzen.

Es ist nun die aus der Ladungsstromtheorie gezogene Folgerung, dass eine Tropfelectrode eine metallische Verbindung mit einem Electrolyten ohne Potentialsprung gestattet, von Hrn. Paschen[1]) benutzt, um die Contactpotentialdifferenz zwischen zwei Metallen, Hg und Zn, zu messen. Dieser Beobachter liess zwei Tropfelectroden, deren eine mit Hg, deren andere mit HgZn gefüllt war, in dem gleichen Electrolyten einer Lösung von Zinksulfat spielen. Da nun ein so verdünntes HgZn, dass es aus einer Tropfelectrode noch in einem regelmässigen Strahle ausfliesst, sich electromotorisch bereits wie Zink verhält und an der Berührungsstelle von Strahl und Flüssigkeit keine Potentialdifferenz stattfindet, so ist die vermittels des Capillarelectrometers zwischen den beiden Tropfelectroden gemessene Potentialdifferenz gleich der Contactpotentialdifferenz zwischen den beiden Metallen. Diese Contactpotentialdifferenz muss nach der Ladungsstromtheorie stets von derselben Grösse gefunden werden, unabhängig von der chemischen Beschaffenheit der Lösung, in welcher die Tropfelectroden spielen. Die Leitungsstromtheorie, nach welcher die Potentialdifferenz zwischen einer ruhenden und einer tropfenden Quecksilbermasse aufgefasst wird als die Spannungsdifferenz zwischen einer an Quecksilbersalz reichen und einer

1) F. Paschen, Wied. Ann. **41.** p. 186. 1890.

an Quecksilbersalz armen Oberfläche in dem betreffenden Electrolyten, liefert für die Potentialdifferenz zwischen zwei mit verschiedenen Metallen gefüllten Tropfelectroden auch nicht die Contactpotentialdifferenz zwischen den beiden Metallen, sondern die Spannung zwischen den Metallen in dem betreffenden Electrolyten, bevor diese mit Lösungen ihrer Salze bedeckt sind, welche mit dem Electrolyten die Säuren gemein haben, vermehrt um die Contactpotentialdifferenz zwischen den Metallen. Diese Theorie führt zu der Anschauung, dass die besprochene Potentialdifferenz von der chemischen Beschaffenheit des benutzten Electrolyten abhängt.

Derartige Experimente, welche geeignet sind, zwischen beiden Theorien zu entscheiden, werden im Folgenden beschrieben. Tropfelectroden wurden mit Quecksilber, Kupferamalgam und Zinkamalgam gefüllt und spielten in Lösungen von H_2SO_4, $MgSO_4$, HCl, KCN, Na_2CO_3, NaOH, $(C_2H_3O_2)_2Pb$, KJ. Die Amalgame waren hergestellt durch Auflösung von kleinen Mengen HgZn von 29,8 Proc. und HgCu von 14,0 Proc. Metallgehalt in Quecksilber, sodass Amalgame entstanden, welche rund 0,001 Proc. Metall enthielten. Die Electrolyten befanden sich in zwei grossen Krystallisationsschalen von 24 cm Durchmesser, welche durch einen weiten Heber miteinander verbunden waren. In einer der Schalen standen nebeneinander zwei kleine niedrige Krystallisationsschalen, sodass der Flüssigkeitsspiegel höher lag, als ihr oberer Rand, in denen das aus den Electroden abfliessende Hg bez. Amalgam aufgefangen wurde. Die Tropfelectroden selber waren von Stativen gehalten, welche auf zwei durch Fussschrauben verstellbaren Horizonten standen. Durch passende Einstellung der Schrauben konnte man die Zerreisspunkte der dicht nebeneinander in die Flüssigkeit derselben Schale eintretenden Strahlen an jede beliebige Stelle bringen. Niveauschwankungen durch die einfliessenden Metalle waren durch die Verbindung mit der zweiten Krystallisationsschale auf ein Minimum herabgedrückt. Tropfelectroden sind von den Beobachtern in verschiedener Weise angewendet. Hr. Ostwald[1]) hat den Zerreisspunkt des Strahles im Innern der Flüssigkeit liegen, während Hr. Paschen[2]) Sorge trägt, ihn

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 583. 1887.
2) F. Paschen, Wied. Ann. **41.** p. 42. 1890.

genau in die Oberfläche der Flüssigkeit zu bringen und solche Electroden als Strahlelectroden bezeichnet. Ich habe Versuche nach beiden Verfahrungsarten gemacht.

Die zwischen den Electroden auftretenden electromotorischen Kräfte wurden in bekannter Weise mit einem geaichten Capillarelectrometer gemessen. Dasselbe Instrument diente auch dazu, genau nach der von Hrn. Paschen gegebenen Methode die Zerreisspunkte der Strahlen in die Oberfläche der Flüssigkeit zu bringen.

Sämmtliche Apparate standen erschütterungsfrei auf einer in die Wand gemauerten Sandsteinconsole.

Tabelle 6.

Hg|HgZn.

	Hg justirt HgZn justirt	Hg justirt HgZn einget.	Hg einget. HgZn einget.	Hg einget. HgZn justirt	Gehalt des Amalgams
KJ	+0,230	+0,230	0,235	0,235	0,0007%
NaOH	+0,280	+0,280	0.290	0,280	
HCl	+0,184	+0,193	0,243	0,210	
H_2SO_4	+0,432	+0,482	0,678	—	0,002%
KCN	+0,211	+0,342	0.324	0,367	
Na_2CO_3	+0,427	+0,498	0,678	0,685	
			HgCu|Hg		
KJ	+0,115	+0,146	−0,052	−0,190 −0,160	0,00065%
NaOH	−0,064	−0,078	−0,211	−0,193	0,00084%
$2(C_2O_2H_3)Pb$	+0,161	+0,200	+0,026	−0,022	
$MgSO_4$	+0,120	+0,218	+0,041	—	0,00065%
HCl	+0,152	+0,178	−0,010	−0,181	
H_2SO_4	+0,166	+0,142	−0,080	—	
KCN	−0,030	−0,033	+0,007	—	0,00108%
Na_2CO_3	+0,068	+0,082	−0,147	—	

Bei den Versuchen spielten immer eine Hg- und eine Amalgam-Strahlelectrode nebeneinander, weil der Zerreisspunkt eines Hg-Strahles sich leicht längere Zeit in der Oberfläche halten liess, während der des Amalgamstrahles nicht selten auf und ab zuckte. Die Höhe der Tropfelectroden lag zwischen 300 und 400 mm. Die Anordnung der Beobachtungen geschah so, dass die Strahlen von Hg und HgCu nacheinander in die p. 870 genannten Lösungen eintraten; das durchgeflossene

Digitized by Google

Quecksilber und Amalgam wurden nicht wieder benutzt, sondern zu jedem Versuch wurde eine genügende Menge aus dem Vorrath entnommen. Die Experimente mit Hg und HgZn verliefen in gleicher Weise. Die Tabelle 6 enthält eine Zusammenstellung der Beobachtungen. Die Bemerkung „justirt" bedeutet, dass der Zerreisspunkt des Strahles in der Flüssigkeitsoberfläche lag, „eingetaucht", dass der Zerreisspunkt sich unter derselben befand.

Aus den mitgetheilten Zahlen erhellt, dass die Potentialdifferenz zwischen den Strahlen von Hg und HgCu, Hg und HgZn von der Beschaffenheit des Electrolyten abhängt, einerlei, ob die Zerreisspunkte der Strahlen in der Oberfläche der Flüssigkeit liegen oder im Innern derselben. So verhält sich z. B., wenn die Electroden als Strahlelectroden gehandhabt werden, HgCu in NaOH- und KCN-Lösung anodisch, in den übrigen untersuchten Lösungen kathodisch gegen Quecksilber. In keinem Falle ist das von der Ladungsstromtheorie geforderte Resultat erhalten worden.

Eine bereits von Hrn. Paschen bemerkte Erscheinung tritt auch in diesen Versuchen hervor, nämlich, dass die Potentialdifferenz zwischen zwei Tropfelectroden von der Tiefe des Eintauchens der Zerreisspunkte abhängt. Das Quecksilber wird durch tieferes Eintauchen des Zerreisspunktes kathodischer, und zwar so, dass das Vorzeichen der Spannungsdifferenz zwischen HgCu und Hg in allen untersuchten Lösungen umgekehrt wird; Eintauchen des Amalgamstrahles ruft eine bedeutend geringere Wirkung hervor. Hr. Paschen erklärt diese Erscheinung dadurch, dass eine gewisse Zeit zur Ausbildung der electromotorischen Kraft erforderlich ist und dass diese Ladungszeit für Quecksilber- und Amalgamstrahl eine verschiedene ist.

In der hier entwickelten Leitungsstromtheorie ist die Erscheinung auf die Zeit zurückzuführen, welche zur Bildung von Quecksilbersalz bez. von Salz des in dem Amalgam enthaltenen Metalles in der unmittelbaren Nähe des Strahles erforderlich ist.

Resultate.

1. a) Die Oberflächenspannung von Quecksilber und einigen Amalgamen gegen Salzlösungen wird vermindert durch Zusatz

Digitized by Google

einer Lösung von Quecksilbersalz bez. einer Salzlösung des in dem Amalgam enthaltenen Metalles.

b) Bei anderen Amalgamen übt der Zusatz von Metallsalz keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung aus.

2. Die im Capillarelectrometer beobachtete Oberflächenspannungscurve besitzt einen aufsteigenden Ast, wenn Quecksilber oder Amalgame kathodisch polarisirt werden, deren Capillaritätsconstante durch Zusatz des Metallsalzes vermindert wird. Der aufsteigende Ast fehlt in allen Fällen, in denen Zusatz des Metallsalzes diese Wirkung nicht ausübt.

3. Der absteigende Ast der Oberflächenspannungscurve des Quecksilbers entsteht durch Amalgambildung, wenn das Quecksilber in einer Lösung kathodisch polarisirt wird, aus welcher durch Electrolyse ein zur Amalgambildung fähiges Metall abgeschieden wird, und das Amalgam eine geringere Oberflächenspannung besitzt, als das bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirte Quecksilber. Das Verhalten des absteigenden Astes in Schwefel- und Salzsäurelösung macht es wahrscheinlich, dass derselbe durch einen chemischen Process hervorgerufen wird. Der Process selbst ist nicht ermittelt.

4. Die bei der anodischen Polarisation auftretende Verminderung der Oberflächenspannung rührt bei den unter 1 a) genannten Körpern von Neubildung von Quecksilber- oder Metallsalz her, bei den unter 1 b) genannten Amalgamen davon, dass das in der Grenzschicht von Amalgam und Electrolyt befindliche Metall aufgelöst wird und das zurückbleibende Quecksilber eine geringere Oberflächenspannung hat, als das Amalgam.

5. Die Potentialdifferenz zwischen zwei Tropfelectroden ändert sich mit der chemischen Beschaffenheit des Electrolyten, in dem sie spielen, während die bei der Messung von Contactpotentialdifferenzen als maassgebend betrachteten Anschauungen eine solche Abhängigkeit nicht erwarten lassen.

8. *Thermoelectricität chemisch reiner Metalle; von K. Noll;*

(Hierzu Taf. IX Fig. 5—7.)

Die vorliegende Arbeit besteht aus zwei Theilen. Der erste Theil beschäftigt sich mit der Bestimmung thermoelectromotorischer Kräfte in absolutem Maass zwischen den Temperaturen 0° und 100°, der zweite befasst sich mit der Abhängigkeit der thermoelectrischen Kräfte von der Temperatur der Löthstellen.

I. Theil.

I. Die Angaben, welche von verschiedenen Beobachtern über die Grösse der thermoelectromotorischen Kräfte zwischen Metallen gemacht sind, zeigen vielfach eine nur geringe Uebereinstimmung. So findet man z. B. für Wismuthkupferelemente folgende Zahlen:

Wheatstone	— 0,0084 Daniell [1])
Neumann	— 0,0039 „
Régnault	— 0,00286 „
Becquerel	— 0,003909 „

für 100° Temperaturdifferenz. In ähnlicher Weise differiren die Resultate, die bei Platin-, Nickel-, Kobalt-, Antimon-, Eisen-, Zinkelementen erhalten wurden. Dies dürfte hauptsächlich auf folgende Punkte zurückzuführen sein:

1. Oft veranlassen geringe Verunreinigungen schon bedeutende Aenderungen in der electromotorischen Kraft. In hohem Maasse scheint dies bei Platin der Fall zu sein. So fand Becquerel [2]) für zwei verschiedene Platindrähte die electromotorische Kraft gegen denselben Kupferdraht zwischen den Temperaturen 0—100°—0,000090 Dan. bezw. 0,000378 Dan. Aehnliche Resultate erhielten Thomson u. Tait sowie viele andere Beobachter. Beim Golde hat Gaugain gefunden, dass eine Verunreinigung von 0,2—0,3 Proc. genügt, um dasselbe negativ gegen Silber erscheinen zu lassen, während das voll-

1) Müller-Ponillet, Physik. **3.** p. 933.

2) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] **8.** p. 415.

Digitized by Google

kommen reine Gold gegen dasselbe Silber positiv war. Ebenso wird die electromotorische Kraft des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Antimons durch geringe Verunreinigungen in hohem Grade modificirt.

2. Die thermoelectromotorischen Kräfte sind den Temperaturdifferenzen nicht proportional. Es lassen sich deshalb die Angaben der verschiedenen Beobachter, weil dieselben fast alle zwischen verschiedenen Temperaturgrenzen gearbeitet haben, streng genommen gar nicht miteinander vergleichen.

3. Bei vielen Metallen ist die Structur von hohem Einfluss. Am bedeutendsten ist dies wohl bei Wismuth und Antimon der Fall, was von Gaugain[1]) näher ausgeführt wird. Aber auch bei Zink und Silber macht sie sich, wie die folgenden Tabellen zeigen werden, sehr bemerkbar. Bei den übrigen von mir untersuchten Metallen tritt der Einfluss des Härtezustandes mehr zurück.

4. Die früheren Beobachter, welchen man thermoelectrische Tabellen zu verdanken hat, verglichen gewöhnlich ihre Thermoelemente mit einem Wismuthkupferelement. Die electromotorische Kraft dieses Vergleichselementes wurde dann in Daniell ausgedrückt. Der Werth eines Daniell schwankt aber, wie durch neuere Untersuchungen mehrfach festgestellt ist, zwischen ziemlich weiten Grenzen und es sind deshalb, da auf die Zusammensetzung des Elementes meistens keine grosse Sorgfalt verwendet worden, die gewonnenen Zahlen mit einer nicht unbeträchtlichen Unsicherheit behaftet.

Nachdem nun das Volt allgemeine Annahme gefunden und man durch die Clarkelemente, die von der technischen Reichsanstalt in Berlin geprüft werden können, in den Besitz einer constanten und genau bekannten electromotorischen Kraft gekommen ist, nachdem ferner durch die bedeutenden Fortschritte der Technik in den letzten Jahren es gelungen ist, die Metalle in einem hohen Grade der Reinheit darzustellen, erschien es wünschenswerth, die Bestimmung der thermoelectrischen Constanten von neuem zu versuchen. Um hierbei den Einfluss der Structurverschiedenheiten nach Möglichkeit zu eliminiren resp. für jedes einzelne Metall besser hervortreten zu lassen, wurden alle Metalle mit Quecksilber com-

1) Gaugain, Ann. de chim. et de phys. 1862.

binirt, da letzteres das einzige Metall ist, das in allen seinen Theilen gleichmässige Structur besitzt. Als Beweis hierfür dürfen die Versuche von Matteucci, Magnus u. Des Coudres gelten, welche keine electromotorische Kraft zwischen kaltem und heissem Quecksilber finden konnten. Ausserdem hat das Quecksilber noch den Vortheil, jederzeit leicht in völliger Reinheit sich darstellen zu lassen. Wenn man also verschiedene Elemente miteinander vergleicht, so kann man sicher sein, dass das eine Metall immer in derselben Beschaffenheit vorhanden ist, Verschiedenheiten in dem Verhalten der Thermoelemente dann also auf das jeweils mit dem Quecksilber combinirte Metall zurückzuführen sind.

Hinsichtlich der Temperaturen habe ich mich zunächst darauf beschränkt, die Löthstellen der verschiedenen Elemente immer auf dieselben Temperaturen zu bringen, nämlich auf die des schmelzenden Eises und die des siedenden Wassers.

Besonderer Werth wurde noch darauf gelegt, die Metalle in einem hohen Zustande der Reinheit zu erhalten. Durch die Liebenswürdigkeit der Firma Merck in Darmstadt erhielt ich Blei, Zink, Zinn, Kadmium, Wismuth und Antimon, welche nur Spuren von Beimischung enthielten, während Hr. Heräus in Hanau mir reines Platin, Silber und Gold lieferte, wofür ich genannten Firmen mich zu besonderem Danke verpflichtet fühle.

II. Nach der in der „Zeitschrift für Instrumentenkunde“ 1892 veröffentlichten Vorschrift construirte ich mir am 2. Febr. 1893 neun Clarkelemente. Die electromotorischen Kräfte derselben wurden nach der von Du Bois-Reymond modificirten Poggendorff'schen Compensationsmethode verglichen. Zwei Widerstandskasten, AB und DF von denen der eine von Siemens 10000 und der andere von Hartmann Braun 11111 Ohm enthält, wurden miteinander verbunden. Von den Polen eines Accumulators E gingen Drähte nach A und F. Die Pole des Clarkelementes Cl waren mit A und dem Stöpsel S verbunden, mit welchem in dem Hartmann'schen Kasten beliebige Widerstände abgesteckt werden konnten. In diesem letzteren Zweige lag noch ein astatisches Spiegelgalvanometer von Du Bois und Rubens mit vorgeschaltetem Commutator. Das Galvanometer enthielt vier Drahtrollen von je 2000 Ohm, die parallel ge-

schaltet waren, sodass ihr Gesammtwiderstand 500 Ohm betrug. Bezeichnet man die Widerstände von A bis S mit a, und von S bis F mit b, und mit W den Widerstand des Accumulators und der Zuleitungsdrähte, so hat man, wenn das Galvanometer stromlos ist, die Gleichung:

$$\frac{Cl}{E} = \frac{a}{a + b + W}.$$

Da E während der kurzen Dauer der Vergleichung constant blieb, und ebenso der Nenner $a + b + W$ constant gehalten wurde, so verhielten sich die electromotorischen Kräfte der verschiedenen bei Cl eingeschalteten Clarkelemente direct wie die verschiedenen a. Häufig ausgeführte Vergleichungen der Elemente ergaben, dass dieselben sehr gut miteinander übereinstimmten und dass ihr Verhältniss vollkommen ungeändert blieb bis zum Mai. Hier begannen vier Elemente sich zu ändern und zeigten schliesslich grössere Differenzen sowohl untereinander als auch gegen die übrigen fünf. In der folgenden Tabelle gibt die erste Columne die Nummer der Elemente, die zweite die Werte von a, welche im Februar, die dritte diejenigen, welche im Mai gefunden waren. Die Temperatur des Beobachtungsraumes, welche sich nur sehr wenig während mehreren Stunden ändert, betrug im Februar 14, im Mai 16°C. Der Widerstand $a + b$ betrug in der ersten Versuchsreihe 19470, in der zweiten 19510 Ohm. W war so klein hiergegen, dass etwaige Aenderungen mit der Temperatur nicht in betracht kamen.

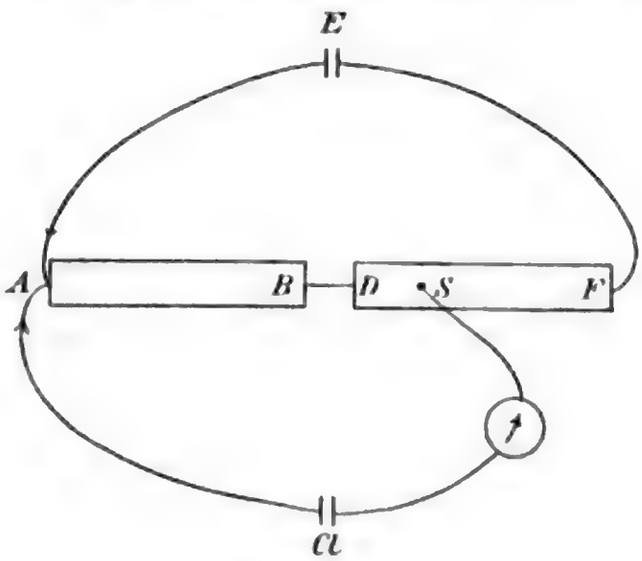


Fig. 1.

Wie man sieht, stimmten im Mai die Elemente 1, 3, 4, 8, 9 noch gut überein, während die electromotorische Kraft der übrigen grösser war. Bei der Betrachtung dieser Elemente zeigte es sich, dass keine Zinksulfatkrystalle mehr vorhanden waren, dass also die Lösung nicht mehr concentrirt genug

war. Diese Elemente wurden deshalb geöffnet und mit neuen Krystallen beschickt. Sie stimmten jetzt wieder mit den übrigen Elementen genügend überein. Fünf dieser Elemente sind indessen im Anfang Juni, wo ihre Temperatur bis über 22° C. stieg, zu Grunde gegangen. Der Schenkel, in dem sich das Zinkamalgam befand, war am Boden geplatzt. Die übrigen Clarks wurden vor diesem Schicksal dadurch behütet, dass mit einer Nadel in die Verschlüsse feine Löcher gestochen wurden.

Nr.	a_1 Februar	a_1 Mai
Cl_2	13998	13998
Cl_5	14000	13990
Cl_6	13999,1	14000
Cl_7	13999,6	13985
Cl_1	14000	13970
Cl_3	13999,3	13965
Cl_4	13999,7	13968
Cl_8	14000	13971
Cl_9	13999	13966

Im Juni erhielt ich von Fuess in Charlottenburg ein von der technischen Reichsanstalt geprüftes Normalclark. Meine noch erhaltenen Clarks wichen von diesem weniger als $^1/_4$ Proc. ab. Alle Angaben im Folgenden sind auf dieses Normalelement bezogen.

III. Die Einrichtung der Thermoelemente und die Anordnung bei der Bestimmung ihrer electromotorischen Kraft bezw. ihrer Vergleichung mit dem Clark war die folgende: Ein zweimal rechtwinkelig umgebogenes Glasrohr, dessen verticale Schenkel je 30 cm lang waren und dessen horizontale Ausdehnug 60 cm betrug, wurde mit Quecksilber, das zuvor mit Salpetersäure gereinigt und dann destillirt war, gefüllt. Den einen Schenkel des Glasrohres umgab ein Dampfmantel, während der andere in einer weiten oben abgesprengten Glasflasche steckte, die mit Eis gefüllt war. Sollte dieser Schenkel auf Temperaturen über 0° gebracht werden, so trat an die Stelle der Flasche ein trichterförmiges Gefäss mit zwei Ansätzen für Zu- und Ableitung von fliessendem Wasser.

Von den zu untersuchenden Metallen wurde ein Drahtstück von genügender Länge in der Mitte durchschnitten;

über die beiden neu gewonnenen Enden wurden ganz dünnwandige enge Glasröhrchen von ungefähr 20 cm Länge geschoben, sodass die Schnittfläche und der Draht etwa 1 cm daraus hervorragte. Diese freien Enden wurden dann in die offenen mit Quecksilber gefüllten Schenkel der Glasröhre soweit eingetaucht, dass die Schnittfläche in der Mitte des von Dampf- resp. Eis umgebenen Raumes lag. Durch Vorversuche, bei denen die eine Löthstelle eines Thermoelementes $Cu - Fe$ an die betreffende Stelle des Quecksilberrohres gebracht wurde, die andere direct in das schmelzende Eis resp. den benutzten Dampf, hatte ich mich überzeugt, dass an jener Stelle des mit Quecksilber gefüllten Glasrohres in der That die Temperatur des schmelzenden Eises resp. des siedenden Wassers vorhanden war. Die freien Enden der Versuchsdrähte tauchten in zwei von dem Dampfmantel resp. dem Eisgefässe hinlänglich entfernten, dicht nebeneinander stehende grosse Quecksilbernäpfe, von denen aus durch Kupferdrähte dann die Verbindung mit den übrigen Apparaten vermittelt war.

Das zu untersuchende Thermoelement stand in einem Raume für sich. Die Clarks, Widerstandskasten, Galvanometer etc. in einem zweiten Raume, sodass Erwärmung der letzteren durch Strahlung vollkommen ausgeschlossen war.

Die Versuchsanordnung war wieder die oben angegebene Compensationsmethode. Würde man aber jetzt zuerst das Clark Cl (Fig. 1) compensiren, durch Stöpseln von a_0, also die Beziehung nehmen:

$$\frac{Cl}{E} = \frac{a_0}{a_0 + b_0 + W},$$

dann das Clark durch das Thermoelement T ersetzen und wieder zu compensiren versuchen, sodass

$$\frac{T}{E} = \frac{a_1}{a_1 + b_1 + W},$$

wo

$$a_1 + b_1 + W = a_0 + b_0 + W,$$

so würde a_1 im Verhältniss zu a_0 sehr klein sein, z. B. bei Cu—Hg $a_1 = 7{,}1$, $a_0 = 14000$, und das Verhältniss $T/Cl = a_1/a_0$ nur mit geringer Genauigkeit gefunden werden können. Es

wurde deshalb so verfahren, dass man zuerst das Clark mit dem Accumulator verglich, also die Beziehung suchte:

$$\frac{Cl}{E_1} = \frac{a_0}{a_0 + b_0 + W};$$

dann aber das Thermoelement nur mit einem Bruchtheile der electromotorischen Kraft des Accumulators verglich, d. h. eine Beziehung von der Form:

$$\frac{T}{E_1}\,\frac{m}{n} = \frac{a_1}{a_1 + b_1 + W}$$

aufsuchte. Daraus ergab sich dann

$$\frac{T}{Cl} = \frac{m}{n} \cdot \frac{a_1}{a_0},$$

vorausgesetzt, dass wieder

$$a_1 + b_1 + W = a_0 + b_0 + W.$$

Um die eben angeführte Vergleichung vornehmen zu können, wurde folgende Anordnung benutzt: Der Accumulator wurde durch einen Widerstand R geschlossen und die Leitung, welche bisher direct von den Punkten A und F zum Accumulator geführt hatte (Fig. 1), wurde an zwei Punkten P und N des Widerstand R angelegt, zwischen denen der Widerstand z betrug. Ist durch Versetzen des Stöpsels S erreicht, dass das Galvanometer keinen Strom anzeigt, so gilt nach den Kirchhoff'schen Regeln die Gleichung:

$$\frac{T}{E_1} = \frac{a_1 \cdot \frac{z}{R}}{a_1 + b_1 + W + z\left(1 - \frac{z}{R}\right)}.$$

War diese Beziehung gefunden, so wurde das Thermoelement vertauscht mit dem Clark, die Leitung von A und F wieder direct an den Accumulator gelegt und S wieder so lange versetzt, bis kein Ausschlag am Galvanometer eintrat. Dann ist

$$\frac{Cl}{E_1} = \frac{a_0}{a_0 + b_0 + W}.$$

Hat man nun gleichzeitig dafür gesorgt, dass

$$a_0 + b_0 + W = a_1 + b_1 + W + z\left(1 - \frac{z}{R}\right),$$

so wird:

$$\frac{T}{Cl} = \frac{a_1}{a_0}\,\frac{z}{R}.$$

Digitized by Google

Der Widerstand R bestand aus bifilar gewickelten Rollen von Nickelin, die in Kaiseröl lagen und betrug bei 20° C. 20788 Ohm; z war bei 20° C. = 435,715 Ohm. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass diese Widerstände wiederholt auf das Sorgfältigste bestimmt wurden, sowie, dass die benutzten Widerstandskasten nach der Methode von Dorn sorgfältig calibrirt wurden. Ausserdem wurde aber das Verhältniss z/R, weil es in alle Messungen eingeht, noch auf ganz anderem Wege ermittelt.

Es wurde nämlich die electromotorische Kraft eines Ni—Fe-Elementes einmal mit Hülfe der oben besprochenen Anordnung bestimmt, sodann direct genau in derselben Weise wie das Clark, d. h. es wurde bei der Anordnung der Fig. 1 zuerst das Clark compensirt, dann dieses, ohne etwas an der Leitung zu ändern, durch das Thermoelement Ni—Fe ersetzt und wiedercompensirt. Die electromotorische Kraft des Ni—Fe-Elementes bei 100° Temperaturdifferenz betrug 3276 Mikrovolt und konnte deshalb mit genügender Sicherheit mit dem Clark verglichen werden. Aus diesen beiden Bestimmungen des Ni—Fe-Elementes konnte das Verhältniss z/R berechnet werden. Der gefundene Werth wich noch nicht um 0,01 Proc. von dem durch die Widerstandsmessungen ermittelten ab. Der Uebergang von der Schaltung Fig. 1 in die von Fig. 2 konnte schnell und bequem durch passende Stromwender hergestellt werden. Bei diesen war die Isolation überall durch Paraffin und Siegellack erzielt. Das Galvanometer von du Bois und Rubens, dessen Magnetsystem an einem feinen Quarzfaden aufgehängt war, bewährte sich sehr gut. Die Empfindlichkeit war so regulirt, dass einer Stromstärke von $3 \cdot 10^{-10}$ Amp. ein Ausschlag von 1 mm entsprach.

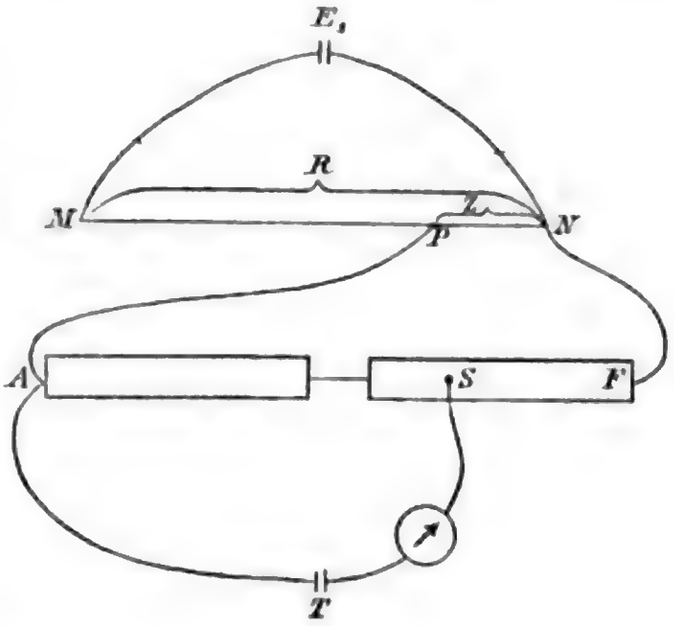


Fig. 2.

Sollte ein Versuch angestellt werden, so wurden zunächst alle Elemente aus der Leitung ausgeschaltet, diese in sich geschlossen und nachgesehen, ob beim Niederdrücken des Commutators ein Ausschlag erfolgte. Anfangs erhielt ich hierbei Ausschläge von mehreren Scalentheilen. Nachdem ich aber die Widerstandskasten in Kisten mit Watte verpackt, den Widerstand R in Kaiseröl gelegt und dafür gesorgt hatte, dass zwischen den Versuchen die ganze Leitung mit dem Galvanometer immer in sich geschlossen blieb, sowie, dass ich nie irgend welche Metalltheile der Leitung mit der Hand berührte oder ihnen auch nur nahe kam, verschwanden diese Ausschläge fast vollständig, und es wurde nur dann ein Versuch ausgeführt, wenn diese Bedingung erfüll war.

Wenn man das Thermoelement zusammenstellt, indem man die zu untersuchenden Drähte in das Quecksilber der eingangs erwähnten U-förmigen Röhre eintaucht, so bildet sich bei den meisten Metallen eine Amalgamschicht. Dieses Amalgam vertritt dann gewissermaassen die Stelle des Loths bei den verlötheten Metalldrähten. Es wurde dies schon in der oben erwähnten Abhandlung von Gaugain beobachtet, der unter anderem anführt, dass Kupferdrähte, die bei einer ähnlichen Anordnung, wie die vorstehend beschriebene, länger als eine Woche in das Quecksilber getaucht blieben, nach Verlauf dieser Zeit, wo sie vollständig amalgamirt waren, doch genau dieselbe electromotorische Kraft zeigten wie zu Anfang. Es gilt dies indessen nicht für alle Metalle. Bei denjenigen, welche wie Cadmium, Magnesium, Zinn, Blei stark und schnell von dem Quecksilber angefressen werden, breitet sich das Amalgam allmählich in der Quecksilberröhre aus, und man kann Unregelmässigkeiten in den Werthen der electromotorischen Kräfte beobachten. Es wurden deshalb alle Metalle nur so lange mit dem Quecksilber in Berührung gelassen, wie unbedingt erforderlich, und es wurde nach jeder Versuchsreihe die Glasröhre mit reinem Quecksilber neu gefüllt. Um aber jede Unsicherheit nach dieser Richtung hin auszuschliessen, wurden für die leicht angreifbaren Metalle Controllversuche in der Weise angestellt, dass zuerst die electromotorischen Kräfte bestimmt wurden, z. B. für Hg—Cu und Hg—Cd, dann die von Cu—Cd. Wie die später mitzutheilenden Tabellen

lehren, war das Amalgam ohne jeden Einfluss bei meinen Versuchen.

IV. Bei jedem Versuche wurde, wie schon erwähnt, zunächst constatirt, dass die in sich geschlossene Leitung keinen Ausschlag am Galvanometer ergab. Dann wurden bei den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchsanordnungen (Fig. 1 u. 2) wiederholt das Clark und das Thermoelement in abwechselnder Reihenfolge compensirt. Die Metalldrähte wurden zuerst so untersucht, wie ich sie von den betreffenden Firmen erhalten hatten. Dann wurden sie durch eine Accumulatorenbatterie ausgeglüht und in diesem Zustande untersucht. Schliesslich wurden die Drähte mit Hülfe eines Zieheisens wieder hart gemacht und abermals untersucht.

In den folgenden Tabellen bedeutet s das specifische Gewicht, a_1 der zur Compensation des Thermoelementes nöthige Widerstand in der Formel

$$\frac{T}{Cl} = \frac{a_1}{a_0} \cdot \frac{z}{R},$$

t_1 und t_2 die Temperaturen der Contactstellen,

t_0 die des Clarkelementes,

E die beobachtete electromotorische Kraft des Thermoelementes in Mikrovolt,

E_{100} die hieraus für eine Temperaturdifferenz von 100° berechnete electromotorische Kraft (vorausgesetzt Proportionalität zwischen Temperaturdifferenz und electromotorischer Kraft),

z/R den Werth des in obiger Formel eingehenden Widerstandsverhältnisses. a_0 in derselben Formel war bei allen Versuchen 14000 Kasteneinheiten.

Das positive (+)Zeichen in den Tabellen deutet an, dass der Strom in der heissen Löthstelle vom Quecksilber zum Metall geht, das negative Zeichen (−) besagt, dass der Strom in der heissen Löthstelle vom Metall zum Quecksilber fliesst.

Gold +.

In Drahtform von Heräus in Hanau als chem. rein bezogen.

$$s = 19{,}35; \qquad \frac{z}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	11,7	0	99,89	330,5	712,43	713,21	hart	713,35
„	11,7	0	99,89	316,2	712,5	713,29	„	
23. Juni	18,5	0	99,18	329,1	706,55	712,40	weich	
25. „	18,5	0	99,4	330,8	710,2	714,48	„	

Bei dem zweiten Versuch war $(z/R) = 0{,}02187$. Ein Unterschied zwischen hart und weich hat sich nicht constatiren lassen.

Silber +.

In Drahtform von Heräus in Hanau als chem. rein bezogen.

$$s = 10{,}39; \qquad \frac{z}{R} = 9{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	11,7	0	99,89	329,1	709,41	710,2	sehr hart	710,23
„	11,7	0	99,89	315,1	709,51	710,4	„	
8. Juli	21	0	99,5	323	692,47	695,95	hart	695,85
9. „	20	0	99,6	323	692,97	695,75	„	
23. Juni	19	0	99,18	316,5	679,49	685,11	schw. geh.	685,97
25. „	18.5	0	99,4	318	682,71	686,83	„ „	
9. Juli	21	0	99,61	312	668,88	671,5	weich	671,51
10. „	22	0	99,60	312,2	668,85	671,53	„	

Aus dieser Tabelle geht sehr deutlich der Einfluss des Härtezustandes auf die electromotorische Kraft hervor. Je härter, desto grösser E. Jedoch bleibt das erreichte Maximum 710,3 Mikrovolt immer noch kleiner wie das entsprechende E_{100} des Goldes 713,35.

Kupfer$_{(1)}$ +.

In Drahtform von Hesse in Heddernheim als chemisch rein erhalten. Ist jedenfalls eisenfrei.

$$s = 8{,}962; \qquad \frac{z}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	12	0	99,88	336,2	724,8	725,7	hart	725,58
„	12	0	99,88	331,7	724,5	725,4	„	
25. Juni	18	0	99,4	336,1	721,9	726,2	„	
8. Juli	21	0	99,5	336,8	722,05	725,68	weich	725,64
10. „	21	0	99,63	337,2	722,92	725,60	„	

Digitized by Google

Ein deutlicher Unterschied zwischen hart und weich hat sich nicht erkennen lassen.

$\frac{z}{R}$ im zweiten Versuch = 0,02187.

Kupfer$_{(2)}$ +.

In Drahtform von Hesse in Heddernheim als rein erhalten.

$s = 8{,}960$; $\frac{z}{R} = 0{,}02095$.

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	12	0	99,88	335,2	722,4	723,4	hart	723,3
„	12	0	99,88	320,9	722,3	723,2	„	

Die electromotorische Kraft gegen Quecksilber ist etwas kleiner wie die des ganz reinen Cu gegen Hg.

$\frac{z}{R}$ im zweiten Versuch = 0,02187.

Kupfer$_{(3)}$ +.

In Drahtform von Hesse in Heddernheim als rein erhalten.

$s = 8{,}960$; $\frac{z}{R} = 0{,}02095$.

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	12	0	99,88	334,4	721,1	722,2	hart	722,4
„	12	0	99,88	320,3	721,2	722,1	„	
26. Juni	19	0	99,56	335,6	720,0	723,2	„	

$\frac{z}{R}$ im zweiten Versuch = 0,02187.

Kupfer$_{(4)}$ +.

In Drahtform von Hesse in Heddernheim als rein erhalten.

$s = 8{,}959$; $\frac{z}{R} = 0{,}02095$.

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	12	0	99,88	329,1	709,5	710,3	hart	710,15
„	12	0	99,88	315	709,7	710,5	„	
21. Juli	18,8	0	99,52	329,1	705,9	709,8	„	
21. „	18,9	0	99,52	329,2	706	710,0	„	

z/R war im zweiten Versuche 0,02187. Dieser Draht weicht also in seiner thermoelectrischen Kraft mit Quecksilber bedeutend von den anderen reinen Kupferdrähten ab. Er unterschied sich äusserlich von ihnen durch einen grösseren Durchmesser.

Kupfer$_{(s)}$ +.

Unreines Kupfer des Handels in Drahtform.

$$s = 8{,}765; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	12	0	99,88	320,2	690,2	691,05	hart	691,5
„	12	0	99,88	306,7	691,0	691,8	„	
8. Juli	21	0	99,5	321	688,2	691,67	„	
8. „	21	0	99,63	318	681,75	684,3	weich	684,29
9. „	21	0	99,6	317,9	681,33	684,28	„	

z/R war im zweiten Versuche 0,02187. Bei diesem unreinen Kupfer macht sich deutlich der Einfluss der Härte geltend, was bei dem reinen Kupfer nicht der Fall war.

Kuqfer$_{(s)}$ +.

Altes unreines Kupfer des Handels. Schon durch seine dunkle Färbung von dem reinen Kupfer zu unterscheiden.

$$s = 8{,}763; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.
Anf. März	13,5	0	99,59	255	549,15	551,4	hart
März	14	0	99,59	250,2	538,81	541,03	weich

Bei diesem sehr unreinen Kupfer ist der Unterschied zwischen hart und weich noch grösser als bei Cu$_{(s)}$.

Clavierdraht +.

Gewöhnlicher Clavierdraht des Handels.

$$s = 7{,}21; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
8. Juli	21	0	99,5	804	1723,7	1732,4	hart	1732,3
10. „	22	0	99,4	803	1720,4	1730,7	„	
19. „	20	0	99,52	804,2	1725,3	1733,6	„	
29. „	22	0	99,57	803,9	1722,3	1729,7	weich	1729,4
28. „	21	0	99,63	803,5	1722,6	1729,0	„	

Auch hier ist wieder die electromotorische Kraft des harten Drahtes gegen Quecksilber grösser als die des weichen.

Digitized by Google

Eisen +.

Sogenannter „Blumendraht des Handels.

$$s = 7{,}70; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02905.$$

Datum	t_0	t_0	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
8. Juli	21	0	99,5	744	1595,0	1603,1	hart	1601,4
9. „	21	0	99,63	743,4	1593,7	1599,7	„	
9. „	21	0	99,63	735,7	1577,3	1583,1	„	1583,1
26. „	19	0	99,59	735	1578,0	1584,5	„	
21. „	19	0	99,52	733,5	1574,8	1582,3	„	
27. „	19	0	99,54	733,7	1575,2	1582,4	„	
2. Aug.	18,8	0	99,56	396,6	857,5	861,38	„	Fe mit Cu comb.

Die electromotorische Kraft des harten Drahtes ist grösser als die des ausgeglühten. Der letzte Versuch gibt die electromotorische Kraft des Eisens mit reinem Cu combinirt. Nach dem Gesetz der Zwischenmetalle muss $Fe|Cu + Cu|Hg = Fe|Hg$ sein. Es ist $861{,}38 + 715{,}58 = 1586{,}96$, was mit dem direct gefundenen Werthe 1583,1 genügend übereinstimmt.

$\text{Nickel}_{(1)}$ −.

In Drahtform aus dem westfälischen Nickelwalzwerk in Schwerte erhalten. Es soll nur geringe Verunreinigungen enthalten.

$$s = 8{,}680; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.
26. Juni	18,8	0	99,52	771,3	1656,2	1664,2	hart
27. Juli	19	0	99,59	772	1657,3	1664,2	„
25. Juni	18,5	0	99,4	766	1644,08	1654,0	„
8. Juli	21	0	99,5	768,3	1646,43	1654,7	„

Die electromotorische Kraft des harten Ni-Drahtes ist grösser als die des weichen.

$\text{Nickel}_{(2)}$ −.

In Drahtform aus Schwerte erhalten. Kommt unter dem Namen „reines Nickel“ in den Handel.

$$s = 8{,}78; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
7. Juli	21	0	99,5	654,8	1403,8	1410,9	hart	1410,85
8. „	21	0	99,5	654,7	1403,7	1410,8	„	
9. „	21	0	99,63	644	1380,7	1385,8	weich	1385,9
9. „	21	0	99,63	644,1	1380,9	1386,0	„	

Digitized by Google

Hier ist der Unterschied zwischen hart und weich noch grösser als bei $Ni_{(1)}$.

Nickel$_{(3)}$ −,

In Bandform aus Schwerte bezogen.

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
8. Juli	21	0	99,63	744	1595,0	1001,0	weich	1001,3
9. „	21	0	99,62	744,2	1595,5	1601,6	„	

Kobalt −.

In Bandform aus dem westfälischen Nickelwalzwerk in Schwerte bezogen. Soll keine grossen Verunreinigungen enthalten.

$$s = 8{,}91; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
8. Juli	21	0	99,63	709	1520,0	1525,7	weich	1522,2
26. Juni	21	0	99,56	704,2	1512,0	1518,6	„	

Wismuth =.

In Form von Stücken von Merck in Darmstadt bezogen. In einer 5 mm weiten Glasröhre wurde das geschmolzene Metall mit der Wasserluftpumpe aufgesaugt. Die Länge des so erhaltenen Stabes betrug 25 cm. Nur von den Enden des Stabes wurde das Glas entfernt. Die Untersuchung mit Quecksilber zeigte sich wegen des raschen Amalgamirens an der heissen Contactstelle schwierig. Es wurde deshalb mit dem chemisch reinen Kupferdraht, dessen electromotorische Kraft gegen Quecksilber genau bekannt war, zu einem Element verlöthet.

$$s = 9{,}87; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel	auf Hg bezogen
28. Juli	19	0	99,7	3450	7407	7429,0	7431	6705,42
29. „	18,8	0	99,79	3455	7419,1	7433,1	—	6707,52

Antimon +.

Von Merck in Darmstadt in Stücken erhalten. Es wurde in einer 5 mm weiten und 15 cm langen Glasröhre geschmolzen

Digitized by Google

und aus demselben Grunde wie Wismuth mit dem chemisch reinen Kupfer zu einem Elemente combinirt.

$$s = 6{,}71; \quad \frac{z}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}
4. Aug.	19	0	99,5	1230	2640,7	2654

Platin$_{(1)}$.

Ein von Heräus in Hanau erhaltener chemisch reiner Draht. Die electromotorische Kraft zwischen Platin und Quecksilber ist so gering, dass das Platin mit dem chemisch reinen Kupfer zu einem Element verbunden wurde. Ausgeglühtes Platin ist gegen Quecksilber schwach negativ, hart gezogenes Platin schwach positiv.

$$s = 21{,}462; \quad \frac{z}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel	auf Hg bezogen	
19. Juni	20	0	99,63	2,2	4,7199	4,7375	hart		4,7375	
9. Juli	21	0	99,57	335	718,19	721,28	„	721,19	4,30	+
12. „	21	0	99,3	334	716,07	721,10	„		4,48	
14. „	21	0	99,57	339,5	727,85	730,98	weich	731,55	5,40	−
13. „	21	0	99,3	329,1	727,00	732,11	„		6,53	

Der erste Versuch ist mit Quecksilber gemacht, alle übrigen mit dem reinen Kupfer. Ausgeglühtes Platin hat mit Cu eine grössere electromotorische Kraft, als hartgezogenes Platin mit demselben Kupfer.

Platin$_{(2)}$ +.

Unbekannter Provenienz. Da dieser 3 m lange Draht in dem physikalischen Institut noch zu anderen Zwecken benutzt wird, durfte er nicht entzwei geschnitten und konnte also auch nicht wie die übrigen Drähte untersucht werden. Es wurde daher folgendermaassen verfahren. Das eine Ende des Drahtes befand sich in der eingangs erwähnten U-förmigen Röhre, welche von dem Dampfmantel umhüllt war. Das andere Ende steckte in einem ungefähr 20 cm langem, dünnem Glasrohr, aus dem 1 cm Draht herausragte. Dieses Ende führte in eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre, die sich in dem schon

Digitized by Google

beschriebenen trichterförmigen Gefäss befand, dessen beide Ansätze ständigen Wasserzu- und Abfluss vermittelten. Dieses Gefäss konnte auch zur Aufnahme des Eises dienen. Der andere Schenkel der U-förmigen Quecksilberröhre befand sich genau auf derselben Temperatur, wie die des Quecksilbers in dem trichterförmigen Gefäss. Durch Cu-Drähte, die in diesen letzten Schenkel der Quecksilberröhre und in das Quecksilber der Glasröhre des trichterförmigen Gefässes tauchten, wurde die Fortführung des Stromes hergestellt. Diese Anordnung war nicht bequem, auch war a_1 sehr klein und deshalb wurde in den meisten Versuchen das Platin mit dem chemisch reinen Cu zu einem Thermoelement verbunden.

$$s = 21{,}237; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel	auf Hg bezogen
Aug.	19	0	99,52	37	79,436	79,818	hart		79,818
12. Juli	21	0	99,3	298,5	639,94	644,45	„	644,56	81,13
12. „	21	0	99,3	298,6	640,16	644,67	„		80,91
13. „	20	0	99,3	300	643,61	648,16	weich	648,51	77,42
14. „	20,3	0	99,35	300,5	644,64	648,86	„		76,72

In dem ersten Versuche war das Platin mit Quecksilber combinirt, in allen übrigen mit dem chemisch reinen Cu. Gemäss dem Gesetz der Zwischenmetalle muss die Summe des E_{100} des ersten Versuches und des E_{100} des zweiten oder dritten Versuches die electromotorische Kraft des Cu Hg für 100° Temperaturdifferenz geben. In der That ist

$$79{,}818 + 644{,}56 = 724{,}38$$

angenähert gleich dem direct beobachteten Werth für Cu | H 725,58. Auch hier hat wieder das ausgeglühte Platin mit Cu eine grössere electromotorische Kraft, als hartgezogenes Platin mit demselben Cu.

$$\text{Platin}_{(3)} +.$$

Unbekannter Herkunft. Ein 1 m langer Draht, der nach derselben Anordnung wie der Platindraht der vorigen Tabelle untersucht wurde. In den meisten Versuchen war indessen auch hier der Platindraht mit dem chemisch reinen Cu combinirt.

$$s = 21{,}086; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	auf Hg bezogen
Aug.	19	0	99,52	275	500,39	593,24	weich	593,24
12. Juli	20	0	99,3	61,9	132,71	133,64	hart	591,94
13. „	20	0	99,3	61	130,87	131,79	weich	593,71
27. „	19	0	99,5	61	130,96	131,62	„	593,96

In dem ersten Versuche war Platin mit Quecksilber combinirt, in allen übrigen mit dem chemisch reinen Cu. Der Unterschied zwischen hart und weich ist hier gering und umgekehrt wie bei $Pl_{(1)}$ und $Pl_{(2)}$. Der Einfluss der Verunreinigungen auf die electromotorische Kraft ist hier ein starker.

Kohlenstab +.

Ein Kohlenstab von 30 cm Länge, durch die Firma Siemens in Charlottenburg erhalten. Soll die reinste der für Bogenlampen verwendeten Kohlensorten sein.

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}
19. Juni	20	14,4	99,63	262,5	564,97	662,88
18. „	19	14,1	99,82	264	568,53	662,97
8. Juli	21	16	99,62	257,5	553,59	661,96

Kohlenfaden +.

Ein feiner Kohlenfaden, wie er in Glühlampen Verwendung findet. Durch die Allgemeine Electricitäts-Gesellschaft in Berlin bezogen.

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}
1. Juli	19	15	99,7	574	1232,3	1453,9
21. „	18,8	18	99,56	551	1183,1	1450,6

$Blei_{(1)}$ +.

In Drahtform untersucht. Chemisch rein von Merck in Darmstadt als Pulver erhalten.

$$s = 11{,}36; \qquad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
Febr.	12	0	99,88	186,5	402,92	402,5	
23. Juni	19	0	99,18	186	399,32	402,63	402,5
22. Juli	20	0	99,6	186,8	400,76	404,37	

Es wurden noch bei den Temperaturen des ersten Versuches die Combinationen Cu|Pb und Cu|Hg untersucht. Das a_1 der ersten Combination betrug 159,5, das der zweiten 336,2; die Differenz dieser beiden a_1, welche gleich 186,7 ist, stimmt mit dem direct beobachteten a_1 des Pb—Hg innerhalb der Versuchsfehler überein.

$Blei_{(3)}$ +.

Dieses Blei wird zu den Tudoraccumulatoren angewandt und stammt von Hagen in Westfalen. Es wurde in Drahtform untersucht.

$$s = 11{,}36; \qquad \frac{x}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
26. Juni	14	0	99,55	186,1	399,54	401,31	401,31
8 Juli	21	0	99,5	186,1	399,54	401,55	
21. „	20	0	99,6	186,2	399,47	401,08	

$Zinn_{(1)}$ +.

In Drahtform untersucht. Chemisch rein von Merck in Darmstadt erhalten.

$$s = 7{,}280, \qquad \frac{x}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
26. Juni	19	0	99,56	183,5	394,10	395,84	396,03
27. „	19	0	99,57	183,55	394,48	396,22	

$Zinn_{(2)}$ +.

Noch im Institut vorhanden gewesen, vor 5 Jahren als chemisch rein von Merck bezogen.

$$s = 7{,}285; \qquad \frac{x}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
Febr.	12	0	99,88	179,	385,85	386,32	396,85
9. Juli	22	0	99,57	179,8	385,20	386,86	
11. „	22	0	99,5	179,7	364,99	396,93	
22. „	20	0	99,6	178,8	385,75	387,29	

Digitized by Google

Magnesium +,

In Drahtform chemisch rein von Merck in Darmstadt erhalten.

$$s = 1{,}75; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
26. Juni	19	0	99,56	182	390,47	392,2	391,84
8. Juli	21	0	99,50	181,9	389,72	391,68	
13. „	20	0	99,3	154,7	331,99	334,23	

In dem letzten Versuche war das Magnesium mit dem reinen Cu combinirt. Es muss daher die Summe dieses E_{100} und des E_{100} aus einem der beiden ersten Versuche die electromotorische Kraft für Cu Hg für 100° Temperaturdifferenz geben. Es ist aber 391,84 + 334,23 = 726,07, was mit dem direct beobachteten Werth 725,58 gut übereinstimmt.

Cadmium$_{(1)}$ +.

Von Merck in Darmstadt als chemisch rein bezogen. In Drahtform untersucht.

$$s = 8{,}65; \quad \frac{\varkappa}{A} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
26. Juni	19	0	99,56	406,5	872,58	876,44	875,09
9. Juli	22	0	99,57	406,1	870,02	873,75	

Cadmium$_{(2)}$ +.

Wurde vor 5 Jahren von Merck in Darmstadt bezogen. In Drahtform untersucht.

$$s = 8{,}640; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
25. Juni	18,5	0	99,4	398,5	855,82	860,98	859,74
9. Juli	22	0	99,57	399	854,82	858,50	

Zink +.

Von Merck in Drahtform erhalten. In Drahtform untersucht.

$$s = 7{,}18; \quad \frac{\varkappa}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
9. Juli	21	0	99,5	321,5	689,25	692,71	hart	692,71
10. „	22	0	99,4	321,4	688,58	692,71	„	
25. „	18,5	0	99,4	340,5	731,37	735,68	weich	735,21
8. Juli	21	0	99,5	341	731,05	734,73	„	

Bei Zink ist der Unterschied zwischen dem harten und dem ausgeglühten Draht bedeutend und zwar ist die electromotorische Kraft des harten Drahtes kleiner als die des weichen. In dieser Beziehung steht Zink von allen untersuchten Metallen vereinzelt da.

Aluminium +.

Als chemisch rein von der Aluminiumfabrik in Hemelingen bei Bremen erhalten. In Drahtform untersucht.

$$s = 2{,}58; \quad \frac{z}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
23. Juni	19	0	99,18	167,4	359,15	362,12	362,4
26. „	19	0	99,56	168,3	361,08	362,68	

Messing +.

Gewöhnlicher Messingdraht des Handels.

$$s = 8{,}407; \quad \frac{z}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.
7. Aug.	19	0	99,77	206	442,26	443,31	hart
27. Juli	19	0	99,59	202	433,67	435,45	weich

Die electromotorische Kraft des harten Drahtes ist grösser als die des weichen.

Neusilber −.

Draht des Handels.

$$s = 8{,}646; \quad \frac{z}{R} = 0{,}02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
27. Juli	19	0	99,59	503,1	1080,1	1084,5	hart	1085,2
28. „	19	0	99,65	504	1082,0	1085,8	„	
19. „	18	0	99,52	493,2	1059,5	1064,6	weich	

Die electromotorische Kraft des harten Drahtes ist grösser als die des weichen.

In dem Folgenden gebe ich eine Tabelle, welche die aus den vorliegenden Versuchen gewonnenen electromotorischen Kräfte der Combinationen Metall Quecksilber zwischen den Temperaturen 0—100° C. enthält. Da, wo zwei Zahlen stehen, bezieht sich die erstere auf den Fall, dass der Draht des betreffenden Metalls hart gezogen war, die zweite darauf, dass er ausgeglüht war. Die Reihenfolge ist derart gewählt, dass jedes folgende Metall positiv ist.

Wismuth	−6705,4	$Platin_{(3)}$	+591,94; 593,88
Nickel	−1664,2; 1654,3	Kohlenstab	+662,88
Nickelband	−1601,3	$Kupfer_{(5)}$	+691,5; 684,29
$Nickel_{(3)}$	−1410,85; 1385,9	Silber	+710,25; 671,51
Kobalt	−1522,2	Gold	+713,35
Neusilber	−1085,2; 1064,6	$Kupfer_{(4)}$	+710,15
$Platin_{(1)}$	+4,59; −5,97	$Kupfer_{(3)}$	+722,4
Quecksilber	0	$Kupfer_{(2)}$	+723,3
$Platin_{(2)}$	+81,02; +77,07	$Kupfer_{(1)}$ rein	+725,58; 725,64
Aluminium	+362,4	Zink	+692,71; 735,21
$Zinn_{(2)}$	+386,85	$Cadmium_{(2)}$	+859,74
Magnesium	+391,84	$Cadmium_{(1)}$	+875,09
$Zinn_{(1)}$	+396,03	Kohlenfaden	+1452
$Blei_{(2)}$	+401,31	Eisen	+1601,4; 1583,1
$Blei_{(1)}$	+402,5	Clavierdraht	+1732,3; 1729,4
Messing	+443,31; 435,45	Antimon	+3379,6
$Kupfer_{(6)}$	+551,4; 541,03		

Die Versuche, die gemacht wurden, um diese Zahlen in Beziehung zu anderen physikalischen Constanten zu setzen, führten zu keinem Resultat. Nur das eine scheint aus den gewonnenen Zahlen hervorzugehen, dass die chemisch nahe miteinander verwandten Elemente ungefähr gleiche thermoelectrische Kräfte haben. Solche Gruppen sind:

Zinn und Blei; — Kupfer, Gold, Silber; — Nickel und Kobalt; Zink und Cadmium. Auch die beiden Leichtmetalle Aluminium und Magnesium haben nahezu dieselben electromotorischen Kräfte. In derselben Weise stehen sich die Schwermetalle Platin und Quecksilber sehr nahe. Durchgängige Relationen der thermoelectromotorischen Kräfte mit den specifischen Gewichten bestehen aber keineswegs.

II. Theil.

In dem zweiten Theil werden die thermoelectromotorischen Kräfte der Metalle bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die eine Löthstelle wurde hierbei entweder auf 0 oder auf 100° C gehalten, während die andere auf die Temperatur des fliessenden Wassers der Wasserleitung, des siedenden Acetons, Xylols, Anilins und o-Toluidins gebracht wurde. Die Temperatur des fliessenden Wassers wurde an einem in zehntel Grade getheilten Thermometer mit bekanntem Nullpunkt abgelesen. Die Temperatur, welche bei Anwendung des Acetondampfes herrscht, wurde mit einem in zehntel Grad getheilten Normalthermometer mit bekannter Calibercorrection und Nullpunkt bestimmt. Zur Bestimmung der übrigen Temperaturen wurde ein Beckmann'sches Thermometer verwandt, das dann mit einem Luftthermometer verglichen wurde. Alle Temperaturangaben sind auf das Luftthermometer bezogen. In den Versuchen, bei denen sich die eine Contactstelle auf der Temperatur des fliessenden Wassers befand, waren die Metalle noch mit Quecksilber combinirt, in den übrigen Versuchen trat in den meisten Fällen an die Stelle des Quecksilbers ein chemisch reiner Kupferdraht, theils weil bei den höheren Temperaturen der Process der Amalgamirung störend wirkte, theils weil die Versuchsanordnung mit Kupfer bequemer war.

Beschreibung der Versuchsanordnung.

Bei den Combinationen mit Kupfer wurde folgendermaasen verfahren. Der betreffende Draht, der mit Cu combinirt werden sollte, wurde an jedem Ende durch ein dünnes 17 cm langes Glasrohr gezogen. Anfänglich wurde das ungefähr 1 cm aus dem Glasrohr hervorragende Drahtstück mit dem Kupferdraht verlöthet, als es sich jedoch später zeigte, dass eine einfache feste Umwickelung des Cu um das andere Metall genügte, wurde von der Verlöthung Abstand genommen. Die so beschaffenen Enden ruhten in etwas kürzeren, weiteren und unten zugeschmolzenen Glasröhren. Um die Communication der äusseren kalten Luft mit den erwärmten Löthstellen zu verhindern, waren die Glasröhren am oberen offenem Ende mit Watte verstopft. Bei den Combinationen der Elemente

mit Quecksilber konnte das im ersten Theil beschriebene U-förmige mit Quecksilber gefüllte Glasrohr wegen der sogleich zu beschreibenden Einrichtung des Dampfraumes nicht beibehalten werden. An seine Stelle trat ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr mit einem horizontalen Theile von 40 cm und einem senkrecht aufwärts- und abwärtsgehenden Schenkel von je 18 cm. In den nach unten gehenden geschlossenen Schenkel führte ein Platindraht, dessen anderes Ende ebenfalls in ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr eingeschmolzen war. Der vertical nach oben gehende Schenkel führte in ein Blechgefäss, das von Dampf durchströmt wurde, während die durch den Platindraht verbundenen Glasröhren durch Oeffnungen eines Korkes in einen unten geschlossenen Kupfercylinder ge-

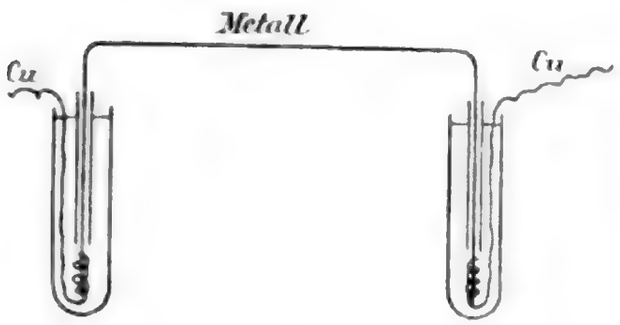


Fig. 3.

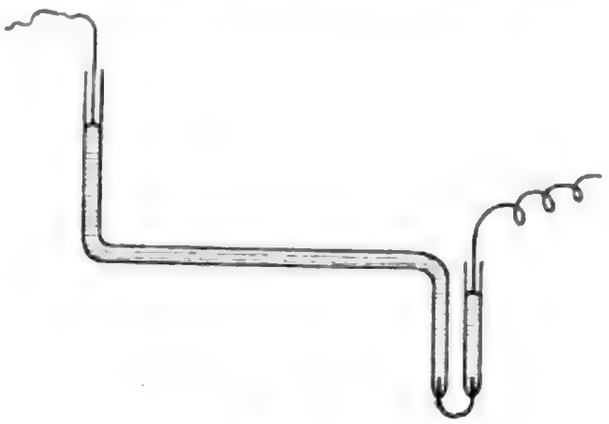


Fig. 4.

langten. Dieser Cylinder hatte eine innere Weite von 6 cm und eine Länge von 16 cm. Er sass in einem weiten Kupfercylinder von 16 cm Oeffnung und 28 cm Tiefe. In diesem grösseren Cylinder befand sich die Flüssigkeit, welche zum Sieden erhitzt werden sollte. Durch einen auf das Siedegefäss aufgesetzten Liebig'schen Kühler wurden die Dämpfe immer wieder verdichtet.

Im Folgenden theile ich nicht mehr wie im I. Theile alle Versuche und Versuchsdaten mit, sondern beschränke mich auf die Resultate. ε ist in Folgendem stets in Mikrovolt gegeben. Die untersuchten Metalle sind dieselben wie im I. Theil.

Gold.

In dem Gesetz der successiven Temperaturen, welches verlangt, dass wenn man die electromotörische Kraft einer Combination bei den Temperaturen t_0 und t_1 mit ε_{01}, und

zwischen den Temperaturen t_0 und t_2 mit ε_{02}, und ebenso zwischen t_1 und t_2 mit $\varepsilon_{1,2}$ bezeichnet, (wobei $t_1 > t_0 < t_2$) die Gleichung besteht: $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{01} + \varepsilon_{02}$ hat man ein Mittel die Versuche zu controlliren. Die Summe der Zahlen 92,16 (2. Versuch) und 632,7 (3. Versuch) = 724,86 gibt die electromotorische Kraft für die Temperaturdifferenz $99{,}78 - 13{,}2 + 15{,}2^0 = 101{,}78^0$. Rechnet man die so erhaltene electromotorische Kraft 724,86 Mikrovolt um auf 100° Temperaturdifferenz (Proportionalität zwischen electromotorischer Kraft und Temperaturdifferenz in diesem kleinen Intervall voraussetzend), so erhält man 712,18 Mikrovolt, was mit der directen Beobachtung 713,35 genügend übereinstimmt. Die Summe 369,08 + 337,80 (5. und 6. Versuch) = 706,88 gibt die electromotorische Kraft für die Temperaturdifferenz $99{,}56 - 56{,}43 + 56{,}4^0 = 99{,}53^0$. Rechnet man wieder auf 100° Differenz um, so ergiebt sich 710,20; also eine genügende Uebereinstimmung.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Au – Hg	0	100	713,35
2.	„	0	15,2	92,16
3.	„	13,2	99,78	632,7
4.	„	20,6	99,63	577,1
5.	„	0	56,4	369,08
6.	„	56,43	99,56	337,80
7.	„	79,05	137,45	335,84
8.	„	99,3	−180,0	758,1
9.	„	99,9	198,35	950,02
10.	Au – Cu	0	198,35	32,538
11.	Au – Hg	0	215,9	1833,8

Silber, ausgeglüht.

Aus Versuch 3 und 4 berechnet sich $Ag - Hg_{(0-100)} = 673{,}87$, direct beob.: 671,51.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Ag – Hg	0	100	671,51
2.	„	0	15,3	85,29
3.	„	0	56,4	350,12
4.	„	56,43	99,58	320,73
5.	„	99,22	137,62	325,60
6.	„	99,8	180,05	727,6
7.	„	99,74	197,78	907,83
8.	„	0	216	1761,8

Kupfer$_{(1)}$, chemisch rein.

Aus Versuch 2 und 4 folgt $Cu-Hg_{0-100} = 726{,}65$, direct beob.: 725,58. Aus Versuch 6 und 7 folgt $Cu-Hg_{0-100} = 722{,}46$. Aus Versuch 11 und 13 folgt $Cu-Hg_{0-100} = 72{,}12$. Aus Versuch 1 und 8 folgt $Cu-Hg_{(0-137{,}65)} = 1062{,}1$, direct beob.: 1064,5.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Cu – Hg	0	100	725,58
2.	„	0	15,2	92,38
3.	„	11,57	99,46	652,25
4.	„	13,15	99,78	644,51
5.	„	19,7	99,6	593,9
6.	„	0	56,4	374,9
7.	„	56,43	99,58	344,8
8.	„	99,05	137,45	341,95
8.	„	99,3	179,85	769,5
10.	„	99,72	197,74	960,85
11.	„	99,7	215,8	1164,2
12.	„	99,7	215,1	1160,9
13.	„	0	216,1	1885,4
14.	„	0	137,65	1064,5

Kupfer$_{6}$, unrein.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Cu – Hg	0	100	541,03
2.	„	19,2	99,82	562,2

Eisen.

Aus Versuch 4 und 5 folgt $Fe-Cu_{(0-100)} = 863{,}92$, direct beob.: 857,52.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Fe – Hg	0	100	1583,1
2.	„	0	14,5	237,9
3.	Fe – Cu	27,5	99,52	584,4
4.	„	0	57,1	537,9
5.	„	56,43	99,58	327,06
6.	„	0	137,7	1090,8
7.	„	0	198,2	1336,4
8.	„	0	217,4	1376,1
9.	„	99,49	182,1	423,00

Nickel$_{(1)}$

Aus Versuch 5 u. 6 folgt $Ni-Cu_{(0-100)}$ 2383,4, direct beob.: 2379,93. Aus Versuch 10 u. 11 folgt $Ni-Cu_{(0-100)}$ 2377,76. Aus Versuch 2 u. 3 folgt $Ni-Hg_{(0-100)}$ 1664,3, direct beob.: 1654,35.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Ni – Hg	0	100	1654,35
2.	„	0	15,3	233,1
3.	„	15	99,75	1432,0
4.	Ni – Cu	0	15,2	326,0
5.	„	0	57,66	1317,9
6.	„	56,43	99,58	1085,0
7.	„	0	137,8	3379,2
8.	„	0	181,5	4583,6
9.	„	0	198,14	5059,6
10.	„	0	216,6	5528,6
11.	„	99,74	216,6	3152,9

Kobalt.

Aus Versuch 3 u. 4 folgt $Co-Hg_{(0-100)}$ 1516, direct beob.: 1522.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Co – Hg	0	100	1522,2
2.	„	12,85	99,74	1359,0
3.	„	0	56,4	789,54
4.	„	56,43	99,58	719,70
5.	„	0	137,65	2256,8
6.	„	99,3	180,7	1648,0
7.	„	0	215,9	3934,7

Platin$_{(1)}$**, rein.**

Aus Versuch 9 und 10 folgt $Pt-Cu_{(0-100)}$ 729,6, direct beob.: 731,55. Aus Versuch 6 und 7 folgt $Pt-Cu_{(0-100)}$ 730,24. Aus Versuch 3 und 4 folgt $Pt-Cu_{(0-100)}$ 734,2.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Pt – Cu	0	100	731,55
2	„	18,5	99,56	616,47
3	„	18,4	99,52	616,24
4	„	0	57,0	380,1
5	„	56,43	99,58	355,2
6	„	96,05	137,5	357,00
7	„	0	137,7	1081,8
8	„	99,61	182,1	828,26
9	„	99,74	197,78	1004,0
10	„	0	216,75	1954,6
11	„	99,29	216,95	1231,4

Digitized by Google

Platin$_{(2)}$.

Aus Versuch 3 und 4 folgt $Pt-Cu_{(0-100)}$ 649,6, direct beob.: 648,51. Aus Versuch 5 und 6 folgt $Pt-Cu_{(0-100)}$ 664,7. Aus Versuch 9 und 10 folgt $Pt-Cu_{(0-100)}$ 650,1.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Pt–Cu	0	100	648,51
2	„	18,5	99,52	550,1
3	„	0	57,1	332,32
4	„	56,43	99,59	318,97
5	„	0	137,7	965,3
6	„	99,05	137,55	323,7
7	„	99,61	182,1	745,05
8	„	99,74	197,78	927,58
9	„	0	216,4	1766,4
10	„	99,68	216,1	1118,3

Platin$_{(3)}$.

Aus Versuch 6 und 7 folgt $Pt-Cu_{(0-100)}$ 135,5, direct beob.: 131,7.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Pt–Cu	0	100	131,7
2	„	18,7	99,56	122,80
3	„	18,6	99,52	122,59
4	„	18,7	99,5	122,38
5	„	99,8	197,64	381,56
6	„	99,85	197,91	380,1
7	„	0	197,91	515,3

Blei$_{(1)}$.

Aus Versuch 4 und 5 folgt $Pb-Cu_{(0-100)}$ 322,2, direct beob.: 323,08. Aus Versuch 10 und 11 folgt $Pb-Cu_{(0-100)}$ 320,7.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Pb–Hg	0	100	402,5
2	„	13,5	99,78	359,91
3	„	19,7	99,6	330,45
4	„	0	57,1	174,3
5	„	56,43	99,58	149,67
6	„	0	57,66	175,92
7	„	0	137,61	462,97
8	„	99,65	186,1	323,68
9	„	99,72	197,74	573,7
10	„	0	216	796,00
11	„	99,72	216,7	476,83

Zinn$_{(1)}$+.

Aus Versuch 4 und 5 folgt $Sn-Cu_{(0-100)}$ 328,82, direct beob.: 329,55. Aus Versuch 9 und 10 folgt $Sn-Cu_{(1-100)}$ 329,5.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Sn – Hg	0	100	396,03
2	„	13,5	99,78	350,18
3	„	14,8	99,8	345,89
4	Sn – Cu	0	56,76	178,33
5	„	56,43	99,78	150,85
6	„	0	137,75	468,19
7	„	0	200	725,3
8	„	99,65	181,85	320,07
9	„	0	216,28	793,86
10	„	99,57	216,28	465,76

Magnesium.

Aus Versuch 4 und 5 folgt $Mg-Cu_{(0-100)}$ 333,04, direct beob.: 333,74. Aus Versuch 9 und 10 folgt $Mg-Cu_{(0-100)}$ 334,4.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Mg – Hg	0	100	391,84
2	„	13,5	99,78	345,90
3	„	15,8	99,8	337,30
4	Mg – Cu	0	57,56	183,4
5	„	56,43	99,58	151,99
6	„	0	137,8	482,02
7	„	0	198,95	743,37
8	„	99,56	182,4	330,1
9	„	0	217,2	824,58
10	„	99,15	217,2	492,5

Aluminium.

Aus Versuch 4 und 5 folgt $Al-Cu_{(0-100)}$ 361,65, direct beob.: 363,18. Aus Versuch 9 und 10 folgt $Al-Cu_{(0-100)}$ 363,2.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Al – Hg	0	100	362,4
2	„	13,4	99,78	324,2
3	„	14,8	99,8	319,67
4	Al – Cu	0	57,76	203,24
5	„	56,43	99,58	163,31
6	„	0	137,8	518,52
7	„	99,56	182,3	345,03
8	„	99,74	197,99	420,3
9	„	0	216,2	863,78
10	„	99,57	215,95	501,27

Cadmium.

Aus Versuch 3 und 4 folgt $Cd-Cu_{(0-100)}$ 149,37, direct beob.: 149,51.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Cd – Hg	0	100	875,09
2	„	13,5	99,78	791,02
3	Cd – Cu	0	56,66	50,97
4	„	56,43	99,58	98,10
5	„	0	137,8	273,16
6	„	0	182,4	469,58
7	„	0	216,8	656,29
8	„	0	198,32	554,76

Zink.

Aus Versuch 5 und 6 folgt $Al-Hg_{(0-137,65)} = 545,27$, da $Cu-Hg_{(0-137,65)} = 1064,5$ und $Al-Hg_{(0-137,65)} = 518,0$ beob. wurde, so folgt $Al-Hg_{(0-137,65)} = 546,5$.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Zn – Hg	0	100	735,21
2	„	14,8	99,8	642,37
3	„	14,4	99,65	646,00
4	„	0	57,1	377,3
5	„	0	137,65	1099,8
6	Zn – Al	0	137,65	554,53
7	Zn – Hg	99,30	182,4	1596,0
8	„	99,65	197,90	1066,4
9	„	99,7	215,1	1268,4
10	„	99,7	215,2	1271,3

Messing.

Aus Versuch 4 und 5 folgt $Mss-Cu_{(0-100)}$ 283,25; direct beob.: 282,27. Aus Versuch 8 und 9 folgt $Mss.-Cu_{(0-100)}$ 283,41.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	M – Hg	0	100	443,31
2	„	19	99,59	362,83
3	„	19,6	99,82	449,73
4	M – Cu	0	57,76	158,8
5	„	56,43	99,58	127,05
6	„	0	137,7	397,86
7	„	99,49	180,9	252,80
8	„	0	216,8	647,53
9	„	99,72	216,85	365,05
10	„	99,6	197,51	301,11

Neusilber.

Aus Versuch 4 und 5 folgt $Ni-Cu_{(0-100)}$ 1786,30, direct beob.: 1790,18. Aus Versuch 9 und 10 folgt $Ni-Cu_{(0-000)}$ 1790,7.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	N – Hg	0	100	1064,6
2	„	19,6	99,82	876,7
3	„	18,1	99,7	892,8
4	N – Cu	0	57,76	990,3
5	„	56,43	99,58	812,08
6	„	0	137,65	2564,9
7	„	99,33	180,3	1758,0
8	N – Hg	99,56	197,81	1167,3
9	N – Cu	0	215,9	4319,4
10	„	99,72	216,0	2536,8

Die Messungen der thermoelectrischen Kräfte vieler Metallcombinationen durch Gaugain [1]), Avenarius [2]) u. a. ergaben, dass ε in den meisten Fällen durch eine Quadratfunction der Temperaturen der Löthstellen sich darstellt; nach Avenarius ist:

$$\varepsilon = (t_1 - t_2)\{b \pm c\,(t_1 + t_2)\}.$$

Daher wird $\varepsilon = 0$ für $t_1 = t_2$ und für $t_1 + t_2 = \pm\,(b/c)$.

Es erreicht ε ein Maximum, wenn man bei constantem t_2 die Temperatur t_1 zunehmen lässt bis $\pm\, b/2\,c$. Diese Temperatur $\pm\,(b/2\,c) = T$ nennt man die neutrale Temperatur. Nach dieser Formel stellt sich ε dar als eine Parabel, deren Scheitel über der Abscisse T liegt.

Im Folgenden gebe ich nun die Constanten b und c für die einzelnen Combinationen wie sie sich aus meinen Versuchen berechnen. In den Tabellen stehen in den beiden ersten Spalten die Temperaturen der Löthstellen, in der dritten die diesen Temperaturen entsprechende electromotorische Kraft, wie sie sich aus den Constanten berechnet, und in der vierten Colonne sind die beobachteten Werthe für $\varepsilon_{t_1 - t_2}$ angegeben.

1) Gaugain, Ann. Chim. Phys. (3) **65.** 1862.
2) Avenarius, Pogg. Ann. **119.** 1863.

Gold – Quecksilber.

$c = 0{,}01177$, $b = 5{,}9565$ — Gewonnen aus der Beobachtung der electromotorischen Kräfte zwischen den Temperaturen 0 — 100 und 0 — 215,9°.

t_1	t_2	ber. Werth	beob. Werth
0	180	1452,5	1466,95
0	137,45	1040,49	1041,64
0	56,4	373,29	369,08
56,43	99,56	336,01	337,80
0	15,2	93,25	92,38
20.6	99,78	582,25	577,1
0	198,35	1644,6	1662,66

Silber – Quecksilber.

$c = 0{,}01243$, $b = 5{,}472$ — Gewonnen aus ε_{0-100} und ε_{0-216}.

t_1	t_2	ber. Werth	beob. Werth
0	200	1591,6	1594,1
0	180,05	1388,15	1394,1
0	137,62	988,45	991,87
0	56,4	348,15	350,12
56,43	99,56	319,76	320,73
0	15,3	86,63	85,29

Kupfer – Quecksilber.

$c = 0{,}012655$, $b = 5{,}9903$ — Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-216{,}1}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	179,85	1486,69	1490,01
0	137,65	1064,33	1064,5
0	56,4	376,7	374,9
56,43	99,58	343,67	344,8
0	15.2	92,24	92,39
19,7	99,6	599,25	593,9
0	197,74	1679,31	1684,4

Eisen – Kupfer.

$c = -0{,}019297$, $b = 10{,}5435$ } Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-182{,}1}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	217,4	1380,0	1376,1
0	198,2	1331,5	1336,4
0	137,7	1085,9	1090,8
0	57,1	538,26	537,9
0	14,5	148,82	149,8
27,5	99,52	582,8	584,4
56,43	99,58	325,06	327,06

Nickel – Kupfer.

$c = 0{,}019121$, $b = 21{,}8872$ } Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-137{,}8}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	216,6	5637,9	5528,6
0	181,5	4602,4	4583,6
0	198,15	5087,6	5059,6
0	57,66	1325,57	1317,9
0	15,2	337,1	326,0

Kobalt – Quecksilber.

$c = 0{,}028054$, $b = 12{,}417$ } Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-180{,}7}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	214,9	3965,5	3934,7
0	200	3605,5	3590,4
0	137,65	2240,7	2256,8
0	56,4	789,57	789,54
12,85	99,74	1353,2	1359,0

Platin$_{(1)}$ – Kupfer.

$c = 0{,}01454$, $b = 5{,}862$ } Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-216{,}75}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	197,78	1728,2	1733,4
0	182,1	1558,35	1556,9
0	137,7	1082,9	1081,8
0	57	381,37	380,1
18,5	99,56	614,3	616,47

Digitized by Google

Platin$_{(2)}$ – Kupfer.

$c = 0{,}01475$, $b = 5{,}005$ } Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-181{,}1}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	216,4	1771,35	1766,4
0	200	1589,2	1594,4
0	137,7	967,0	965,3
0	57,1	333,52	332,32
18,5	99,52	545,92	550,1

Blei – Kupfer.

$c = 0{,}0040103$, $b = 2{,}82$ } Gewonnen aus ε_{0-100} und ε_{0-216}.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	200	724,4	724,0
0	181,6	644,37	645,63
0	137,61	464,00	442,97
0	57,1	174,1	174,3
13,15	99,78	282,63	284,6

Zinn – Cu.

$c = 0{,}0030738$, $b = 2{,}988$ } Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-137{,}75}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	216,28	790,04	793,86
0	181,85	645,01	648,46
0	200	720,5	725,3
0	56,76	179,50	178,33
56,43	99,78	149,63	150,85
13,5	99,78	287,85	290,33

Magnesium – Cu.

$c = 0{,}0030452$, $b = 2{,}940$ } Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-217{,}2}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	200	745,8	747,1
0	182,4	667,51	662,37
0	137,8	480,05	482,02
0	57,56	182,3	183,4
13,5	99,78	292,13	295,61

Digitized by Google

Messing – Kupfer.

$c = 0{,}0014268$
$b = 2{,}6800$
} Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-180{,}7}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	200	593,6	597,4
0	180,9	531,5	533,4
0	137,7	396,1	397,86
0	57,76	159,56	158,8
19,6	99,82	228,65	230,75

Neusilber – Kupfer.

$c = 0{,}01782$
$b = 16{,}1198$
} Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-215{,}9}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0,	200	3936,8	3958,7
0,	180,3	3530,9	3536
0,	137,65	2556,54	2564,9
0,	57,76	990,56	990,3
19,6	99,82	874,68	876,70

Aluminium – Kupfer.

$c = 0{,}003143$
$b = 3{,}3160$
} Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-216{,}2}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	200	788,92	790,83
0	182,3	708,95	706,62
0	137,8	516,62	518,52
0	57,76	202,01	203,24
13,4	99,78	317,15	318,4

Cadmium – Kupfer.

$c = 0{,}012943$
$b = 0{,}2008$
} Gewonnen aus ε_{0-100} und $c_{0-137{,}8}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	216,8	651,29	656,29
0	200	557,88	557,33
0	182,4	466,82	469,58
0	56,66	52,93	50,97
13,5	99,78	143,83	146,5

Digitized by Google

Zink – Quecksilber.

$c = 0{,}01723$
$b = 5{,}629$
} Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-215{,}1}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	200	1815,0	1820,27
0	182,4	1586,9	1596,0
0	137,65	1101,28	1099,8
0	57,1	377,6	377,3
14,8	99,8	646,3	642,37

Aus diesen Tabellen ersieht man, dass in dem untersuchten Temperaturintervall die Formel des Avenarius für die meisten Metallcombinationen genügt. Die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung beim Golde rührt vielleicht daher, dass bei der sehr schnellen Amalgamirung des Goldes bei höheren Temperaturen die Untersuchungen dieser Combination rascher und daher weniger sorgfältig wie die der übrigen gemacht wurden. Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen beim Cadmium können vielleicht darin begründet sein, dass in den einzelnen Versuchen leider nicht derselbe Cadmiumdraht verwandt war. Die Unterschiede hingegen, die man bei höheren Temperaturen bei dem Nickel findet, sind auch von anderen Beobachtern, so z. B. von Tait, gefunden wurden. (Siehe das Tait'sche Diagramm.)

Thermoelectrisches Diagramm.

Aus der Gleichung von Avenarius folgt die thermoelectrische Kraft:[1])

$$\frac{d\varepsilon}{dt_1} = b \pm 2ct_1 = b + (k_2 - k_1)t_1.$$

Das Glied $2ct_1$ gibt die Abweichung der electromotorischen Kraft von der Proportionalität mit der Temperatur an. Man hat es als die Differenz zweier Glieder k_1 und k_2, von denen sich jedes auf das eine der beiden Metalle des Thermoelementes bezieht, aufzufassen. Nach den Versuchen von Le Roux[2])

1) Der Ausdruck $d\varepsilon/dt$ ist von Thomson, thermoelectrische Kraft genannt werden.

2) Le Roux, Ann. de chim. et de phys. (4). **10.** 1867.

Digitized by Google

ist k im Blei annäherungsweise gleich o. Werden nun die Werthe von $d\varepsilon/dt$ als Ordinaten in einem Coordinatensystem verzeichnet, dessen Abscissen die Temperaturen angeben, und bezieht man dieselben alle auf die Combinationen der verschiedenen Metalle mit Blei, so sind die Curven $d\varepsilon/dt$ gerade Linien, von denen die für das Blei mit der Abscissenaxe zusammenfällt. (Thermoelectrisches Diagramm.) Die Abscisse des Schnittpunktes zweier solcher gerader Linien ist die Temperatur des neutralen Punktes P.

Zu dem so construirten Diagramm ist zu bemerken, dass die Linie für $Pt_{(3)}$ und $Cu_{(6)}$ gestrichelt ist, deswegen, weil ihrer Zeichnung nur wenige Beobachtungen zu Grunde liegen, ihre Genauigkeit also nicht die der anderen beanspruchen kann. Für einige Combinationen ist der neutrale Punkt direct beobachtet worden. Er ergab sich für Cu—Zn bei 36,9°, was mit der Angabe des Diagramms übereinstimmt. Das Maximum für Fe—Cd liegt in dem Diagramm bei 161°, beobachtet wurde es bei 162°. Das Maximum für Fe—Ag ward durch Beobachtung gefunden bei 280°, in dem Diagramm liegt es bei 295°.

Zur Vergleichung lege ich noch das von Tait gezeichnete Diagramm bei, sowie das von W. H. Steele[1]) veröffentlichte.

Mit Ausnahme des Zinks stimmt das Diagramm von Steele mit dem meinigen überein. Die Neigung der Zn-Linie gegen die Abscissenaxe ist bei Steele und mir indessen angenähert dieselbe. Die Abweichung kann darin möglicherweise ihren Grund haben, dass Steele das Zn in geschmolzenem Zustand untersuchte, während mein Zn in Drahtform untersucht wurde.

Das Tait'sche Diagramm, das vom Verfasser nur als eine erste Annäherung bezeichnet wird, unterscheidet sich von meinem in mehreren Punkten. Der Hauptgrund mag in der Verschiedenheit der Metallindividuen liegen. So folgen bei Tait bei 0° der Reihe nach Au, Ag, Cu aufeinander, während das Steele'sche und mein reines Cu über dem Golde stehen. Mein unreines $Cu_{(6)}$ entspricht dem Tait'schen verhältnissmässig gut. Gross sind auch noch die Abweichungen bei Mg und Sn. Auf alle die Einzelheiten weiter einzugehen, dürfte indessen wenig Werth haben.

1) W. H. Steele, Phil. Mag. (5) **37.** p. 218. 1894.

Zu weiteren Vergleichungen dienen noch folgende Tabellen. Die erste von ihnen ist nach den Versuchen von Tait berechnet unter der Annahme, dass das zum Vergleichselement gewählte Grove'sche Element 1,95 Volt betrug. Die zweite Tabelle ist aus den Messungen von Ed. Becquerel berechnet unter der Annahme, dass das von ihm verwandte Kupfersulfatelement 1,07 Volt hatte. Die dritte Tabelle ist von Steele und die vierte endlich meinen Versuchen entnommen.

Thermoelectrische Kräfte in Mikrovolt bei 50° auf Pb bezogen.

Körper	Tait	Ed. Becquerel	Steele	Noll
Kadmium	+ 4,75	+2,45 (Cd geg.)	+4,79	+4,71
Zink	+ 3,51	+1,51 +1,71 (Zn geg.)	+1,775 (Zn geg.)	+3,318
Silber	+ 2,86	+2,18	+3,07	+2,68
Gold	+ 3,30	—	+3,19	+3,10
Kupfer	+ 1,81	+1,9	+3,37	+3,22 (rein) +1,3758 Cu_6
Zinn	− 0,16	+0,33	−0,091	−0,067
Aluminium	− 0,56	—	−0,42	−0,41
Platin	− 1,15 (hämmerbar)	+0,38 −2,14	—	+1,90 (Pt_3), −3,25 (Pt_2), −4,09 (Pt r.)
Magnesium	+ 1,75	—	—	−0,113
Eisen	+14,74	+9,1, +12,1	—	+11,835
Neusilber	−14,47	−12,7	—	−14,68
Nickel	24,23	−15,5	—	−20,58
Quecksilber	—	− 3,3	—	−4,03

Nach Braun ist die thermoelectrische Kraft für Pb−Hg bei 50° = −3,93.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Professor Dr. Himstedt für die freundliche Bereitwilligkeit mit der er mir die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, sowie insbesondere für seinen Rath und Beistand meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Giessen, Physik. Institut der Universität.

1) Braun, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1885.

Digitized by Google

9. *Einfluss der Magnetisirung und der Temperatur auf die electrische Leitfähigkeit des Wismuths;* von *J. B. Henderson.*[1])

(Hierzu Taf. X Fig. 3—8.)

Die Thatsache, dass die electrische Leitfähigkeit der Metalle durch ihre Magnetisirung beeinflusst wird, wurde im Jahre 1856 von Lord Kelvin beobachtet, welcher durch das Studium ihrer thermoelectrischen Eigenschaften dazu veranlasst wurde. Eisen und Nickel ergaben beide eine Zunahme des Widerstandes, wenn die Stromrichtung den magnetischen Kraftlinien parallel war; hingegen eine Verminderung desselben, wenn Kraft- und Stromlinien einen rechten Winkel miteinander bildeten.

Wismuth wurde zuerst von Hrn. Tomlinson untersucht, welcher eine Zunahme des Widerstandes bei der Längsmagnetisirung von Wismuthdrähten beobachtete. Dasselbe fand er bei Fe-, Ni-, Co- und Stahldrähten. Spätere Untersuchungen auf diesem Gebiete sind von Righi, Hurion, Leduc, v. Ettingshausen und Nernst, Goldhammer, Lenard und Howard, van Aubel und Bruger ausgeführt worden.[2]) Lenard benutzte Spiralen aus Wismuthdraht von verschiedener Drahtstärke und verschiedenem Widerstande. Der Widerstand wurde mit Hülfe der Wheatstone'schen Brücke

1) Die vorläufigen Ergebnisse der mitzutheilenden Arbeit wurden der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 1. Juni 1894 im Auszuge vorgelegt; vgl. Sitzungsberichte p. 57.

2) *Literatur:* Sir W. Thomson, Math. and Phys. Papers. **2.** p. 307; H. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. **33.** p. 72. 1882; Righi, Journ. de physique (2) **3.** p. 355. 1884; Hurion, Compt. Rend. **98.** p. 1257. 1884; Leduc, Compt. Rend. **98.** p. 673. 1884; v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Ber. **94.** 2. Abth. p. 560. 1886; v. Ettingshausen, Wien. Ber. **95.** p. 714. 1887; Goldhammer, Wied. Ann. **31.** p. 360. 1887 und **36.** p. 804. 1889; Lenard u. Howard, Electrotechn. Zeitschr. **9.** p. 341. 1888; Lenard, Wied. Ann. **39.** p. 619. 1890; van Aubel, Journ. de physique (3) **2.** p. 407. 1893; Bruger, Industries 12. Mai 1893. (Vgl. übrigens G. Wiedemann, Electricität (3) **3.** p. 719. Die Red.)

sowohl mit constantem Gleichstrom als auch mit Wechselstrom und Telephon gemessen. Die benutzten magnetischen Felder variirten zwischen 0 und 16 000 C. G. S.-Einheiten, wobei der Widerstand im Verhältniss 1 zu 1,74 bez. 1,81 zunahm, je nachdem man Gleichstrom oder Wechselstrom anwandte.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck die Beziehung zwischen Widerstand und Magnetisirung genau festzustellen und zwar unter Benutzung weit intensiverer Felder und mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses, welchen die Temperatur auf das Phänomen ausübt. Die Untersuchung ist zwar vom wissenschaftlichen Standpunkte aus durchgeführt, dennoch lassen sich einige praktische Schlüsse hinsichtlich der Brauchbarkeit von Wismuthspiralen zur Messung von magnetischen Feldern aus den Ergebnissen ziehen.

I. Versuchsanordnung.

Die Firma Hartmann und Braun beschäftigt sich seit einiger Zeit mit der Anfertigung von Wismuthspiralen, welche zur Messung von magnetischen Feldern dienen sollen. Die Reinheit des Materials sowie die bequeme Form derselben veranlasste mich, diese Spiralen auch bei meiner Untersuchung zu benutzen; es gelangten deren zwei zur Anwendung. Die erste (1) hatte einen Durchmesser von 21 mm und bei Zimmertemperatur einen Widerstand von ca. 24 Ohm, die zweite (2) einen Durchmesser von 6 mm und einen Widerstand von ca. 9 Ohm.

Zur Erzeugung der magnetischen Felder diente meistens ein Electromagnet Ruhmkorff'scher Construction, bez. in einigen Fällen, in welchen es sich um besonders hohe Werthe des Feldes handelte, der kürzlich von Hrn. du Bois beschriebene Ringmagnet.[1]) Je nach dem vorliegenden Zwecke und nach Maassgabe des zu erreichenden Feldes gelangten verschiedene Polstücke zur Anwendung. Die grosse Spirale befand sich meist zwischen den üblichen runden geschweiften Polschuhen des Ruhmkorff'schen Magnets. Für die kleine Spirale wurden besondere Polstücke angefertigt, welche sowohl an dem Ruhmkorff'schen Magnet als auch an dem erwähnten

1) du Bois, Wied. Ann. 51. p. 537. 1894.

Ringmagnet befestigt werden konnten. Sie hatten die Form eines abgestumpften Doppelkegels von 60° Neigung (vgl. Fig. 1). Die einander zugekehrten Flächen hatten 7 mm Durchmesser und einen Abstand von 1,5 mm, welchen sie durch eine besondere Vorrichtung genau einzuhalten gezwungen waren; diese bestand aus zwei dicken Ringen aus Messing, welche durch starke Stangen aus dem gleichen Material miteinander verbunden waren.

Zur Messung der Felder wurde die ballistische Methode angewandt und zwar benutzte ich dazu ein Galvanometer von der von den Hrn. du Bois und Rubens beschriebenen Form[1]). Die vier Spulen von je 20 Ohm waren parallel geschaltet, sodass der gesammte Widerstand des Instrumentes 5 Ohm

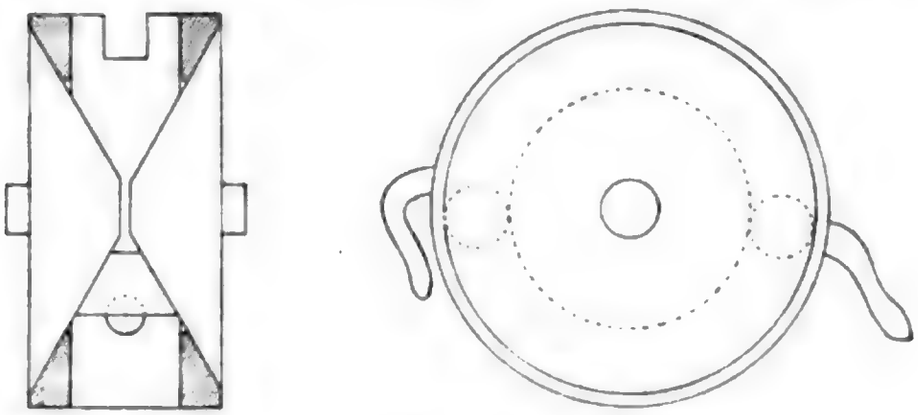


Fig. 1.

betrug. Die Aichung geschah mit Hülfe eines Inductionsstosses von berechenbarer Stärke. Zur Erzeugung desselben diente eine kleine Drahtspule, welche in der Mitte eines langen Solenoids aus starkem Kupferdraht derart befestigt war, dass die Windungen beider Rollen einander parallel verliefen. Aus den gegebenen Constanten der beiden Spulen und der bekannten Stärke des die primäre Spule durchfliessenden Stromes liess sich die Stärke des Inductionsstosses beim Oeffnen und Schliessen des primären Stromes in bekannter Weise berechnen.

Die Inductionsspule, welche zur Messung der Felder zwischen den Polschuhen des Magnets diente, bestand aus einer einzigen Windung, welche auf einer der beiden, die Wismuthspirale (1) einschliessenden Glimmerplatten befestigt

1) du Bois u. Rubens, Wied. Ann. **48.** p. 236. 1893.

war. Der Durchmesser der genau kreisförmigen Windung wurde möglichst sorgfältig gemessen und die Enden der Drahtleitung umeinander geschlungen. Bei Benutzung der kleinen Wismuthspirale (2) diente zur Messung der magnetischen Felder eine kleine Inductionsspule, welche aus vier Windungen eines sehr feinen Kupferdrahtes bestand, welche dicht auf einen kleinen Holzcylinder von 6 mm Durchmesser gewunden waren. Der Cylinder hatte eine Höhe von 1,2 mm, sodass sich die Spule ohne Schwierigkeit zwischen die erwähnten Polstücke einschieben resp. entfernen liess. Die Constante der Spule wurde aus dem Durchmesser des Holzcylinders sowie der bekannten Stärke des Drahtes berechnet. Die beiden ballistischen Spulen wurden überdies in einem gleichförmigen Felde zwischen flachen Polstücken verglichen; das beobachtete Verhältniss ihrer Windungsflächen (2,678 qcm bezw. 1,225 qcm) ergab sich bis auf $^1/_2$ Proc. mit dem berechneten Werthe in Uebereinstimmung.

Der Widerstand der Wismuthspiralen wurde stets mit der Wheatstone'schen Brücke und constantem Strome in üblicher Weise bestimmt.

Im Anfange wurde zur Constanthaltung der Temperatur keine besondere Vorkehrung getroffen; nachdem einige Vorversuche angestellt waren, ergab sich, dass bei verschiedenen Temperaturen stets andere Resultate erhalten wurden, deren Abweichungen nicht innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler lagen. Es erschien daher nothwendig, eine Methode zu benutzen, bei der die Temperatur während einer Versuchsreihe constant gehalten werden konnte.

Für jede der beiden Wismuthspiralen wurde eine wasserdichte Kupferumhüllung hergestellt und zwar für die grosse Spirale von den Dimensionen $95 \times 26 \times 5$ mm, für die kleine Spirale $95 \times 9 \times 1$ mm. In beiden Fällen wurden die Zuleitungsdrähte durch die Kupferwand isolirt hindurchgeführt. Diese Kupferkästen wurden in ein Wasserbad von geeigneter Form gebracht. Im Fall der grossen Spirale bestand dasselbe aus einem Kupfergefäss von cylindrischer Form und lemniscatenförmigem Querschnitt (vgl. Fig. 2), welches mit einer ziemlich grossen Wärmecapacität die Eigenschaft vereinigte, zwischen den eng aneinander geschobenen Polen des Electromagnets Platz zu finden.

Eine verticale Schlittenführung gestattete, das Wasserbad mit der darin befestigten Spirale in bequemer Weise zu heben und zu senken. In den beiden weiten Theilen des lemniscatenförmigen Gefässes waren Rührvorrichtungen angebracht. Mit Hülfe dieses Apparates wurden Versuche bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Leider gestattete es die Natur des zur Befestigung der grossen Wismuthspirale (1) angewandten Kittmittels nicht, sie über 30° zu erwärmen, sodass in diesem Falle nur ein relativ geringer Temperaturbereich herangezogen werden konnte. Bessere Aussicht gewährte die kleine Spirale, bei welcher das Kittmittel durch Schellack ersetzt war und die infolgedessen eine Erwärmung bis zu 80° vertrug.[1]) Der Messbereich ist daher nicht nur in Bezug auf die anwendbaren Felder, sondern auch hinsichtlich der verfügbaren Temperaturen für die zweite Spirale ein weit grösserer, wodurch die hiermit erhaltenen Resultate ein wesentlich höheres Interesse bieten, als die mit Hülfe der Spirale (1) gewonnenen.

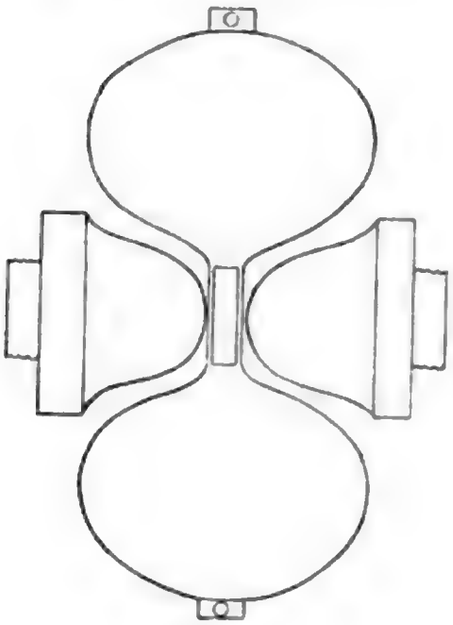


Fig. 2.

Das Wasserbad, welches den Zweck hatte, die kleine Spirale (2) auf constanter Temperatur zu halten, wurde von solcher Form gewählt, dass es die Anwendung der genannten, zur Erzeugung intensiverer Felder dienenden Polstücke zuliess. Dieser Zweck wurde am einfachsten dadurch erreicht, dass man die beiden zur Stütze der Polstücke dienenden Messingringe durch ein Metallblech verband, welches oben mit einer schlitzförmigen Oeffnung versehen war (vgl. Fig. 1). Zwei weitere Oeffnungen in der Rohrwand gestatteten, einen Wasserstrom dauernd durch dasselbe hindurchzuleiten.

Die Temperatur wurde mit Hülfe eines Thermoelementes gemessen, dessen empfindliche Löthstelle im Innern der Kupfer-

1) Der Schellack schmolz erst bei 110°, wurde aber bei 80° knetbar; der Schmelzpunkt des benutzten Löthzinnes betrug ca. 140°, der des Wismuths liegt bei 267°.

umhüllung lag, welche die Spirale (2) umgab. Ein und dasselbe, bereits erwähnte Galvanometer diente zur Messung der Temperatur und zur Bestimmung der Felder.

II. Versuchsergebnisse.

Die ersten Versuche wurden mit der grossen Spirale angestellt, und zwar während sich Eis oder Wasser von Zimmertemperatur in dem Kupfergefässe befand. Tabelle 1 gibt in den beiden Fällen den Verlauf der Widerstandsänderung zwischen den Feldern 0 und 13 000 C. G. S.-Einheiten. Die Constanz der Temperatur wurde bei diesen Versuchen durch Beobachtung des Widerstandes geprüft, welchen die Wismuthspirale ausserhalb des Feldes aber im Innern des Wasserbades besass und welcher auch sehr geringe Aenderungen der Temperatur leicht erkennen liess. Doch erwies sich die Temperatur während einer Versuchsreihe als genügend constant.

Tabelle 1.

Grössere Wismuthspirale (1).

Temperatur: 0°			Temperatur: 18°		
Feldintensität C. G. S.	Widerstand Ohm	Procent. Zunahme d. Widerst.	Feldintensität C. G. S.	Widerstand Ohm	Procent. Zunahme d. Widerst.
0	22,43	0,0	0	24,00	0,0
970	22,80	1,7	770	24,23	0,8
1220	23,02	2,7	960	24,38	1,5
1700	23,49	4,7	1740	24,85	3,4
2800	24,85	10,8	2860	25,96	8,2
4120	26,74	19,2	4160	27,55	14,8
6340	30,13	34,4	6260	30,22	25,9
6830	30,81	37,4	6880	30,95	29,0
7110	31,41	40,0	7190	31,36	30,7
7350	31,67	41,3	7270	31,56	31,5
7970	32,55	45,1	7930	32,40	35,0
8700	33,79	50,7	8740	33,53	39,7
9690	35,33	57,5	9650	34,85	45,2
10910	37,37	66,7	10950	36,72	53,0
13070	40,43	80,3	12750	38,95	62,3

Fig. 3 gibt eine graphische Darstellung der in Tabelle 1 gegebenen Versuchsresultate. Man erkennt, dass die Curven eine Form besitzen, welche in gewisser Beziehung einer

Digitized by Google

Hyperbel ähnelt, deren Axe der den Widerstand darstellenden Ordinatenaxe parallel ist. Die Neigung der Curven gegen die Horizontale nimmt mit wachsender Temperatur ab, sodass die verschiedenen Temperaturen entsprechenden Curven einander schneiden (jedoch nicht alle in demselben Punkte). Die Versuche mit der kleinen Spirale werden diese Thatsache noch deutlicher hervortreten lassen.

Ferner wurden mit der grossen Spirale Versuche angestellt, um eine möglicherweise vorhandene Hysteresis in Beziehung auf die Widerstandsänderung festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden zwei Versuchsreihen bei gleicher Temperatur ausgeführt, welche sich nur dadurch unterschieden, dass die eine bei steigenden, die andere bei abnehmenden Werthen der Feldintensität beobachtet wurde. Da die Resultate beider Versuchsreihen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler identisch waren, konnte der Schluss gezogen werden, dass, falls eine Hysteresis überhaupt vorhanden ist, dieselbe sehr gering sein muss. Bedeutend schwieriger ist es, festzustellen, ob bei der Widerstandsänderung von Wismuthdraht in magnetischen Feldern eine zeitliche Verzögerung auftritt, welche der sogenannten „viscösen Hysteresis“ analog ist. Der Umstand, dass Hr. Lenard für Wechselströme verschiedener Periode bei Wismuthdrähten einen verschiedenen Widerstand beobachtete, scheint vielleicht darauf hinzudeuten. Auch haben Versuche, die von Hrn. Rubens im hiesigen Institute angestellt wurden, um die Verwendbarkeit vibrirender Wismuthspiralen im magnetischen Felde zu mikrophonischen Zwecken zu untersuchen, zu dem Ergebniss geführt, dass die berechneten Widerstandsänderungen weit grösser waren, als die beobachteten. Zur definitiven Beantwortung dieser Frage würden weitere sorgfältige Beobachtungen erforderlich sein.

Wie bereits erwähnt, betrug das höchste bei Benutzung der grossen Spirale erreichbare Feld des Ruhmkorff'schen Magnets 13 000 C. G. S.-Einheiten. Bei Verwendung der kleinen Spirale und der speciell für diese angefertigte Polstücke konnte man bereits mit einem Strome von 10 Amp. eine Feldintensität von 28 000 C. G. S.-Einheiten erreichen. Zur Erzeugung noch intensiverer Felder wurde der Strom des Berliner Leitungsnetzes benutzt, welcher bei 30 Amp. ein Feld von 33 000 C. G. S.

lieferte. Stärkere Ströme waren wegen der zu bedeutenden Erwärmung der Windungen ausgeschlossen. Die stärksten Felder endlich wurden mit Hülfe von Hrn. du Bois' Ringmagnet erreicht, und zwar, wenn ein Strom von 45 Amp. (welcher die obere noch zulässige Grenze bildete) die Windungen durchfloss; die Feldintensität betrug alsdann ca. 39 000 C. G. S.

Tabelle 2.

Temperatur: 18°. Kleinere Wismuthspirale (2).

Feld-Intensität C. G. S.	Widerstand Ohm	Verhältniss d. Widerstände inner- und ausserhalb d. Feldes	Procentische Zunahme d. Widerstandes
0	8,57	1,0	0
5830	10,54	1,227	22,7
6310	10,74	1,253	25,3
6830	11,04	1,290	29,0
7790	11,47	1,341	34,1
8880	12,06	1,407	40,7
10410	12,83	1,496	49,6
12500	13,97	1,630	63,0
15710	15,60	1,830	
20450	18,57	2,160	
23480	20,02	2,333	
26820	21,50	2,508	
27450	21,76	2,540	
27820	22,07	2,568	
28370	22,37	2,609	
29270	22,65	2,643	
30090	23,20	2,704	
31270	23,77	2,772	
32730	24,40	2,846	
32820	24,32	2,837	
33300	24,78	2,893	
35800	26,29	3,070	
36600	27,03	3,160	
38900	28,56	3,334	

In Tabelle 2 und Fig. 5 ist der Widerstand der kleineren Spirale (2) in seiner Abhängigkeit von der Feldintensität bei 18° dargestellt. Bis zur Feldintensität 13 000 C. G. S. ist die procentische Zunahme des Widerstandes hinzugefügt, um einen Vergleich mit der grösseren Spirale (1) zu ermöglichen, welche bei derselben Temperatur untersucht worden war. Wie man erkennt, zeigen beide Versuchsreihen befriedigende Uebereinstimmung, was bei der Betrachtung der entsprechenden Curven, welche Fig. 4 wiedergiebt, noch deutlicher hervortritt.

Digitized by Google

Die durch Kreuze angedeuteten Punkte sind den mit Hülfe der kleinen Spirale ausgeführten Versuchsreihen entnommen, während die Kreise ⊙ die mittels der grossen Spirale gewonnenen darstellen.

Bei dem höchsten Felde ist, wie man erkennt, der Widerstand mehr als verdreifacht. Die Messung der Feldintensität ist indessen bei diesen Punkten, welche mit Hülfe des du Bois'schen Ringmagnets erhalten wurden, eine weniger genaue, da dieser Magnet einen merklichen Einfluss auf das nahe Galvanometer ausübte, welcher durch Umkehrung des Stromes eliminirt werden musste; immerhin sind auch hier die Angaben auf 2 Proc. sicher.

Um den Einfluss festzustellen, welchen die Temperatur auf den Widerstand im magnetischen Felde ausübt, konnten zwei Wege beschritten werden. Entweder konnte man wie bisher bei gleichbleibender Temperatur und variablen Felde die Widerstände beobachten, oder bei constantem Felde und veränderlicher Temperatur die Messungen vornehmen. Im Anfange wurde die erste Methode in Anwendung gebracht, doch erwies sich im Laufe der Untersuchung letzteres Verfahren experimentell vortheilhafter, da es sich als viel leichter herausstellte, die Feldintensität constant zu erhalten als die Temperatur. Es wurden daher die noch zu erwähnenden Versuche sämmtlich nach der zweiten Methode ausgeführt.

Als Stromquelle dienten bei diesen Versuchen Accumulatoren, welche bei höchstens 7 Amp. Stromstärke Felder bis 23 000 C. G. S. lieferten und innerhalb dieser Grenzen völlig constant blieben. Vor jeder Versuchsreihe wurde ein eiskalter Wasserstrom zwischen den Polstücken hindurchgeleitet, bis das Galvanometer die tiefste auf diesem Wege erreichbare Temperatur der Spirale anzeigte, welche ca. 9° betrug. Alsdann wurde der Wasserstrom unterbrochen, durch äussere Wärmezufuhr die Temperatur des Bades nach und nach erhöht und in regelmässigen Intervallen Widerstände und Temperaturen abgelesen. In dieser Weise wurden nun verschiedene Versuchsreihen erhalten, welche den Feldern 0, 4900, 5900, 7200, 9600, 11 500, 14 200, 18 300 und 22 700 entsprechen. Tab. 3 gibt die gewonnenen Resultat im einzelnen wieder.

Tabelle 3.

0 C. G. S.		4900 C. G. S.		5900 C. G. S.	
Temperatur	Widerstand Ohm	Temperatur	Widerstand Ohm	Temperatur	Widerstand Ohm
0°	8,02	5,7°	9,91	8,2°	10,45
6,6	8,22	8,3	9,94	32,2	10,70
7,0	8,23	16,1	10,03	42,6	10,89
12,3	8,40	27,1	10,22	57,8	11,17
16,0	8,51	37,1	10,40	67,8	11,36
21,7	8,69	41,3	10,49	74,0	11,54
28,8	8,91	45,7	10,58	80,0	11,64
36,2	9,16	50,5	10,68		
44,3	9,43	54,1	10,77		
54,0	9,76	58,1	10,86		
61,9	10,04	62,1	10,96		
92,0	11,09	66,7	11,05		
		70,7	11,14		
		74,7	11,26		

7200 C. G. S.		9600 C. G. S.		11 500 C. G. S.	
Temperatur	Widerstand Ohm	Temperatur	Widerstand Ohm	Temperatur	Widerstand Ohm
7,6°	11,22	10,0°	12,53	9,2°	13,63
28,2	11,27	23,4	12,40	23,8	13,34
36,2	11,36	59,0	12,49	33,4	13,25
44,2	11,45	69,0	12,59	73,6	13,25
51,8	11,55	77,2	12,68	82,6	13,34
58,2	11,64				
64,0	11,74				
69,2	11,83				
74,8	11,92				
79,8	12,02				

14 200 C. G. S.		18 300 C. G. S.		22 700 C. G. S.	
Temperatur	Widerstand Ohm	Temperatur	Widerstand Ohm	Temperatur	Widerstand Ohm
9,4°	15,22	9,6°	17,58	10,8°	19,93
12,4	15,13	16,2	17,21	22,6	19,00
17,2	14,94	21,0	16,92	26,4	18,72
20,2	14,85	25,0	16,73	29,4	18,53
23,2	14,75	29,0	16,55	34,6	18,27
27,2	14,66	34,4	16,37	43,4	17,80
36,4	14,47	39,2	16,18	52,6	17,40
48,4	14,18	45,8	15,98	61,6	17,12
60,4	14,20	49,6	15,88	68,0	16,93
75—84	14,16	53,6	15,79	77,0	16,74
		58,2	15,70	81,4	16,64
		63,6	15,61		
		70,8	15,51		
		80,0	15,42		

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Die entsprechenden Curven befinden sich in Fig. 6. Es ist zunächst in die Augen fallend, dass die Neigung derselben gegen die Abscissenaxe mit der Feldstärke sehr variirt und zwar in der Weise, dass Anfangs eine Abnahme der Neigung eintritt, dann einige Curven nahezu horizontal verlaufen und schliesslich wieder eine Zunahme in entgegengesetztem Sinne erfolgt. Gleichzeitig beobachtet man, dass die Curven mit wachsender Feldintensität mehr und mehr von einem geradlinigen Verlauf abweichen, derart, dass sie der Abscissenaxe ihre convexe Seite zukehren. Eine Anzahl derselben besitzt innerhalb des der Beobachtung zugänglichen Bereichs ein deutlich erkennbares Minimum. Dieses erscheint mit wachsender Feldintensität mehr und mehr im Sinne der höheren Temperaturen verschoben. So besitzt z. B. die Curve, welche der Feldintensität 7200 C. G. S. entspricht, ein Minimum bei ca. 10°, die Curve für 9600 C. G. S. bei ca. 35°, diejenige für 11 500 C. G. S. bei ca. 50°, diejenige endlich für 14 200 C. G. S. bei 85°. Und es ist anzunehmen, dass auch die Curven für höhere und niedere Felder Minima aufweisen, welche dann aber ausserhalb des Beobachtungsbereichs liegen müssen. In der Nähe eines solchen Minimums ist der „Temperaturcoefficient" offenbar ein unendlich geringer.

Es ist klar, dass wir die Beziehung zwischen den drei Grössen Widerstand, Feldintensität und Temperatur auch noch in anderer Weise darstellen können. Erschöpfend könnte dies nur geschehen durch Darstellung einer gekrümmten Oberfläche. Als Coordinatenaxen des Raumes hätten wir Temperatur, Feldintensität und Widerstand anzunehmen und die Curven der Fig. 6 wären alsdann als eine Reihe ebener Schnitte (sog. „Contourlinien") aufzufassen, welche senkrecht zur Feldaxe geführt sind. In ähnlicher Weise stellen die Curven der Fig. 7 und 8 Schnitte durch die genannte Oberfläche dar, welche nun senkrecht zur Temperaturaxe bez. zur Widerstandsaxe gelegt sind. Es ist einleuchtend, das Fig. 7 eine Schaar von Curven darstellt mit einem veränderlichen Parameter (Temperatur), deren Enveloppe die einzelnen Curven jedesmal in solchen Punkten berührt, in welchem der Temperaturcoefficient null ist. Dieser Enveloppe entspricht also in Fig. 6 die Verbindungslinie der Minima, deren wir zuvor Erwähnung gethan haben.

Digitized by Google

In Fig. 8 endlich ist die Beziehung zwischen den drei Variablen durch eine Reihe ebener Schnitte senkrecht zur Widerstandaxe dargestellt.

Es erübrigt einige Bemerkungen über die Verwendbarkeit von Wismuthspiralen zum Zwecke der Messung magnetischer Felder in der experimentellen Praxis, insbesondere in der Technik, hinzuzufügen.

Wir haben gesehen, dass das Phänomen der Widerstandsänderung von Wismuthdrähten im magnetischen Felde durch die Temperatur stark beeinflusst wird; es ist daher ohne genaue Kenntniss der Temperatur auch nur zu angenäherten Bestimmungen nicht statthaft, Rückschlüsse aus der Widerstandsänderung auf die Feldintensität zu ziehen. Andererseits könnte die Wismuthspirale in Verbindung mit einem geeigneten Eisbade bez. einem Thermometer in ein Instrument verwandelt werden, welches die Bedürfnisse der Technik und der Wissenschaft befriedigt, wenn auch nicht in der einfachst denkbaren Weise. Praktisch wäre die genannte Vereinigung von Wismuthspirale und Thermometer etwa dadurch zu erreichen, dass man parallel zur Wismuthspirale und in deren unmittelbare Nähe eine Kupfer- oder Platinspirale von bekanntem Temperaturcoefficient schaltete, deren Widerstand eine hinreichend genaue Bestimmung der Temperatur ermöglichen würde.

Zum Schlusse sei es mir gestattet dankbar der Anregung und Förderung zu gedenken, welche Geh. Rath Kundt der vorliegenden Untersuchung hat zu Theil werden lassen. Auch die mir von den Hrn. du Bois und Rubens während meiner Arbeit gebotene Hülfe und Rathschläge möchte ich an dieser Stelle dankend erwähnen.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ., 10. Aug. 1894.

10. *Ueber Bildung von Ozon unter dem Einflusse von electrischen Oscillationen;* *von E. Wiedemann und G. C. Schmidt.*

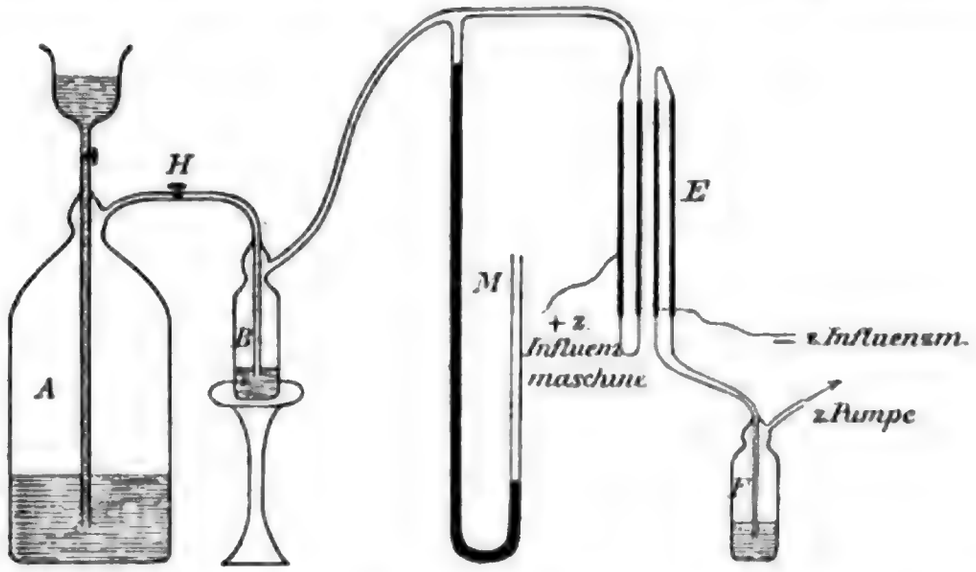
Von Werner von Siemens[1]) ist zuerst ermittelt, dass Sauerstoff unter dem Einfluss der sogenannten stillen Entladung, d. h. dadurch, dass sich Oscillationen zwischen den Glaswänden einer Entladungsröhre ausbilden, in hohem Maasse in Ozon verwandelt wird. Später haben Berthelot[2]) und andere die Methoden weiter ausgearbeitet und die Bedingungen genau untersucht, welche die grösste Ausbeute an Ozon liefern; so namentlich in jüngster Zeit Shenstone und Cundall[3]) und Shenstone und Priest[4]), denen es gelang, Sauerstoff bis zu über 10 Proc. zu ozonisiren. Die von diesen und allen früheren Forschern auf diesem Gebiet angewandten Methoden sind dem Princip nach identisch; bei allen waren die Entladungsvorgänge insofern sehr complicirt, als sie Oscillationen von allen möglichen Perioden sich ausbilden liessen. Da es nun möglich schien, dass regelmässige Schwingungen von bestimmter Periode Sauerstoff in höherem Maasse ozonsiren würden, als unregelmässige, so haben wir Schwingungen, welche in der Lecher'schen Drahtcombination auftreten, auf Sauerstoff einwirken lassen und zwar entweder die schnell abklingenden, stark gedämpften, die entstehen, wenn keine Brücke vorhanden ist, oder die schwach gedämpften, lang anhaltenden, wenn eine Brücke überliegt.

Der Appart bestand im wesentlichen aus einem Glasgasometer A, welches 1 Liter Sauerstoff enthielt. Derselbe stand mit einer Trockenflasche B und dem Manometer M in Verbindung und führte darauf zu einem doppelwandigen Glasgefäss E mit ziemlich weitabstehenden Wänden, welches ungefähr die Form eines Liebig'schen Kühlers besass. Innen und

1) W. von Siemens, Pogg. Ann. **102.** p. 120. 1857.
2) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **12.** p. 445. 1877. Beibl. **2.** p. 167.
3) Shenstone u. Cundall, Journ. Chem. Soc. **51.** p. 610—626. 1887.
4) Shenstone u. Priest, Journ. Chem. Soc. **57.** p. 938—961. 1893.

aussen waren die Wände mit Stanniol belegt. Aus diesem Gefässe gelangte der Sauerstoff direct in eine mit conc. Jodkaliumlösung gefüllte Flasche *F*, in der das Ozon vollständig absorbirt wurde, was daraus hervorging, dass die in einer zweiten Flasche befindliche Jodkaliumlösung sich nicht braun färbte. Durch einen dickwandigen Schlauch stand schliesslich diese letzte Flasche mit einer Wasserpumpe in Verbindung.

Als Electricitätsquelle wurde eine grosse 20plattige Influenzmaschine benutzt, von deren Polkugeln Leitungsdrähte zu den primären Kugeln des Lecher'schen Drahtsystems führten. Dieselben standen mit zwei Condensatorplatten aus Zink in Verbindung, denen die beiden secundären Platten gegenüber-



standen; an die letzteren waren die Lecher'schen Drähte, in denen sich die Resonanzschwingungen ausbilden sollten, angelöthet.[1]) An ihren Enden waren sie mit den Stanniolbelegungen der Ozonröhre fest verbunden.

Um zunächst alle Luft aus dem Apparat zu verdrängen, wurde derselbe mehrere male abwechselnd ausgepumpt und mit Sauerstoff gefüllt. Darauf wurde das mit 1 Liter Sauerstoff gefüllte Gasometer mittels des Hahnes *H* geschlossen, und dann der Apparat soweit als möglich evacuirt. Es wurde jetzt die Influenzmaschine in Gang gesetzt und darauf geachtet, dass sie gleichmässig zwei Umdrehungen in der Secunde machte. Durch fortwährendes Pumpen mit der Wasserstrahlpumpe wurde

1) Wegen der genauen Beschreibung des Apparates vgl. H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. **48.** p. 549. 1893.

der Sauerstoff so langsam durch die Ozonröhre hindurchgeleitet, dass das Manometer nicht mehr als 9 mm Druck zeigte.

Da es uns nur darauf ankam, vergleichbare Zahlen zu erhalten, um die Frage zu entscheiden, ob die Schwingungen von bestimmter Periode wirksamer sind als andere, so wurde während der ganzen Untersuchung stets unter denselben Versuchsbedingungen, gleichem Druck im Apparat, gleicher Rotationsgeschwindigkeit der Scheiben der Influenzmaschine u. s. w. gearbeitet.

War aller Sauerstoff aus dem Gasometer entfernt, so wurde die Influenzmaschine angehalten und durch Einleiten von Luft das noch in dem Apparat befindliche Ozon in die Jodkaliumlösung gedrängt. Hier scheidet sich Jod ab nach der Gleichung:

$$2\,KJ + O_3 = K_2\,O + O_2 + 2\,J,$$

welches durch unterschwefligsaures Natrium unter Zuhülfenahme von Stärkekleister titrirt wurde.

Es wurden bei den Versuchen die folgenden Zahlen erhalten.

Versuch I.

Ohne Brücke entstanden	0,03	Proc.	Ozon
Mit „ „	0,09	„	„
Nach dem Verfahren von Berthelot	0,062	„	„

Versuch II.

Ohne Brücke entstanden	0,037	Proc.	Ozon
Mit „ „	0,12	„	„

Bei einem dritten Versuche wurde an Stelle des Apparats mit den weit abstehenden Wänden ein entsprechender benutzt, bei dem die Wände nur durch einen ganz kleinen Zwischenraum von einander getrennt waren. Das innere Rohr war geschlossen und enthielt verdünnte Schwefelsäure, in welche der eine Draht tauchte. Die äussere Belegung war aus Stanniol angefertigt. Auch hier wurden ungefähr dieselben Zahlen wie früher erhalten.

Versuch III.

Ohne Brücke entstanden	0,050	Proc.	Ozon
Mit „ „	0,121	„	„

Digitized by Google

Diese Zahlen zeigen, dass die Menge des gebildeten Ozons sehr klein ist; es rührt dies davon her, dass das Ozon sich bei geringen Drucken zersetzt, wie schon Chappuis und Hautefeuille gefunden.

Aus den Beobachtungen ergiebt sich, *dass regelmässige Schwingungen von bestimmter Periode wirksamer sind bei der Bildung von Ozon als unregelmässige.* Die Potentiale sind im letzteren Falle kleiner; dass es jedoch hierauf allein nicht ankommt, beweist der Umstand, dass mit demselben Apparat nach den Berthelot'schen Verfahren die Menge des entstandenen Ozons kleiner ist als die bei der Anordnung mit der Lecher'schen Drahtcombination, trotzdem die Potentiale im ersten Falle viel grösser sind.

Erlangen, Physikalisches Institut, August 1894.

---

1) Chappuis und Hautefeuille, Compt. rend. **94.** p. 646. 1882. Beibl. **6.** p. 400.

11. *Ueber die Berechnung und Messung kleiner Selbstpotentiale; von Max Wien.*

Für Untersuchungen mit schnell variirenden Strömen, besonders für solche mit Hertz'schen Schwingungen, ist die Bestimmung kleiner Selbstpotentiale von hoher Bedeutung. In der nachstehenden Arbeit sollen die Methoden für Berechnung und Messung kleiner Selbstpotentiale weiter ausgebildet, und eine Reihe von Beispielen dafür durchgeführt werden.

I. Berechnung.

Das Princip des „mittleren geometrischen Abstandes“ [1]) kann man für Berechnung des Selbstpotentials jedes geraden Leiters mit beliebigem Querschnitt benutzen, indem man sagt: Das Selbstpotential eines geraden, linearen [2]) Leiters mit beliebigem, überall gleichem Querschnitt ist gleich dem gegenseitigen Inductionscoefficienten zweier gerader, unendlich dünner Leiter, deren Abstand gleich dem mittleren geometrischen Abstand seines Querschnittes von sich selbst ist.

Der gegenseitigen Inductionscoefficient von zwei geraden, parallelen Linien von der Länge L und dem Abstand m ist:

$$M = L \log \frac{\sqrt{L^2 + m^2} + L}{\sqrt{L^2 + m^2} - L} - 2\sqrt{L^2 + m^2} + 2m.$$

Ist m klein gegen L, so wird:

$$M = 2L \left\{ \log \frac{2L}{m} - 1 \right\} = P.$$

Dies ist also das Selbstpotential eines geraden, linearen Leiters, dessen Querschnitt den mittleren geometrischen Abstand von sich selbst m hat. m ist von Maxwell [3]) für eine Anzahl von einfachen Fällen berechnet.

1) Maxwell, Electr. and Magn. **2.** §§ 691—692.

2) Unter „linear“ ist zu verstehen. dass die Länge des Leiters gross ist gegen die Wurzel aus seinem Querschnitt.

3) Maxwell, l. c.

Ist der Querschnitt eine *Kreisfläche* von dem Radius ϱ, so ist $m = 0{,}7788\,\varrho$, also

$$P = 2L\left\{\log\frac{2L}{\varrho} - 0{,}75\right\}.$$

Für eine *Kreislinie* ist $m = \varrho$ und

$$P = 2L\left\{\log\frac{2L}{\varrho} - 1\right\}.$$

Es sind dies die bekannten Werthe für das Selbstpotential eines geraden Drahtes für langsame Stromänderung und für sehr schnelle Schwingungen, wo die Stromlinien alle an der Oberfläche verlaufen.[1])

Für einen *Kreisring* mit dem äusseren Radius ϱ_1 und dem inneren ϱ_2 ist:

$$\log m = \log\varrho_1 - \frac{\varrho_2^4}{(\varrho_1^2-\varrho_2^2)^2}\log\frac{\varrho_1}{\varrho_2} + \frac{1}{4}\,\frac{3\varrho_2^2-\varrho_1^2}{\varrho_1^2-\varrho_2^2},$$

also das Selbstpotential einer *geraden Röhre* mit endlicher Wandstärke:

$$P = 2L\left\{\log\frac{2L}{\varrho_1} + \frac{\varrho_2^4}{(\varrho_1^2-\varrho_2^2)^2}\log\frac{\varrho_1}{\varrho_2} - \frac{1}{4}\,\frac{3\varrho_2^2-\varrho_1^2}{\varrho_1^2-\varrho_2^2} - 1\right\}.$$

Für einen rechteckigen Querschnitt mit den Leitern a und b ist:

$$\log m = \log\sqrt{a^2+b^2} - \frac{1}{6}\,\frac{a^2}{b^2}\log\sqrt{1+\frac{b^2}{a^2}} - \frac{1}{6}\,\frac{b^2}{a^2}\log\sqrt{1+\frac{a^2}{b^2}} + \frac{2}{3}\,\frac{a}{b}\operatorname{arctg}\frac{b}{a} + \frac{2}{3}\,\frac{b}{a}\operatorname{arctg}\frac{a}{b} - \frac{25}{12}.$$

Ist b gross gegen a, so wird merklich:

$$\log m = \log b + \frac{\pi}{3}\cdot\frac{a}{b} - \frac{3}{2}.$$

Also das Selbstpotential eines *geraden Bandes* (Blechstreifens) von der Breite b und der Dicke a

$$P = 2L\left\{\log\frac{2L}{b} - \frac{\pi}{3}\cdot\frac{a}{b} + \frac{1}{2}\right\}.$$

Demnach ist das Selbstpotential eines Bandes sehr wenig von der Dicke abhängig.

Ist der lineare Leiter, dessen Selbstpotential berechnet werden soll, nicht eine einfache gerade Linie, sondern eine *beliebige, ebene, aus geraden Linien zusammengesetzte Figur*, so

1) Poincaré, Electr. und Opt. § 72.

Digitized by Google

wird sein Selbstpotential wieder in der Weise bestimmt, dass man die gegenseitige Induction zweier gleicher Leiterfiguren in der Entfernung m berechnet. Und zwar berechnet man die gegenseitige Induction jedes Zweiges mit jedem Zweig der congruenten Figur.

Für ein *Rechteck* mit den Seiten a und b folgt in dieser Weise:

$$M = P = 4\left\{a \log \frac{2ab}{m(a+\sqrt{a^2+b^2})} + b \log \frac{2ab}{m(b+\sqrt{a^2+b^2})} + 2(\sqrt{a^2+b^2} - a - b)\right\}.$$

Ist der Querschnitt ein Kreis, so ist für langsame Stromänderung $m = 0{,}7788\,\varrho$ zu setzen, für sehr schnelle $m = \varrho$. Der Ausdruck ist derselbe, zu dem kürzlich Hr. Mascart[1]) auf anderem Wege gelangt ist.

Das Princip des mittleren geometrischen Abstandes ist von Maxwell eigentlich nur für gerade, parallele Leiter aufgestellt. Er selbst hat es jedoch auf weite, kreisförmige Rollen angewandt. Ich will daher im Folgenden das Princip für Berechnung des Selbstpotentials *kreisförmiger* linearer Leiter mit beliebigem Querschnitt benutzen. Wie gross dabei der von der Krümmung des Leiters herrührende Fehler ist, soll weiter unten erörtert werden.

Der gegenseitige Inductionscoefficient zweier gleicher coaxialer Kreise im Abstande m ist[2]):

$$M = 4\pi R\left\{1 + \frac{3m^2}{16R^2} + \ldots\right\} \log \frac{8R}{m} + 4\pi R\left\{-2 - \frac{1}{16}\frac{m^2}{R^2} + \ldots\right\}.$$

$(m/R)^2$ sei gegen 1 zu vernachlässigen:

$$M = 4\pi R\left\{\log \frac{8R}{m} - 2\right\}.$$

Um hieraus das Selbstpotential eines kreisförmigen Leiters mit beliebigem Querschnitt zu erhalten, ist wieder für m der mittlere geometrische Abstand des betreffenden Querschnittes von sich selbst einzusetzen.

---

1) Mascart, Compt. rend. 118. p. 227. 1894.
2) Maxwell, l. c. 1. § 705.

Für eine Kreisfläche ist $m = 0{,}7788\ \varrho$, also ist das *Selbstpotential eines Kreisringes mit kreisförmigem Querschnitt*[1]):

$$P = 4\pi R\left\{\log\frac{8R}{\varrho} - 1.75\right\} = 4\pi R\left\{\log\frac{R}{\varrho} + 0{,}333\right\}.$$

Für eine Kreislinie ist $m = \varrho$; also

$$P = 4\pi R\left\{\log\frac{8R}{\varrho} - 2\right\}.$$

Dies würde das Selbstpotential einer unendlich dünnen, kreisförmigen *Röhre* sein, und gleichzeitig das eines kreisförmigen Volldrahtes für Hertz'sche Schwingungen.

Für eine Linie von der Länge b ist $m = 0{,}2231\,.\,b$

$$P = 4\pi R\left\{\log\frac{R}{b} + 1{,}583\right\}.$$

Es ist dies das Selbstpotential einer sehr dünnen Röhre von der Länge b, die $\perp$ zur Axe von Kreisströmen durchflossen ist, oder das einer sehr dünnen runden Scheibe, deren innerer Radius $R - (b/2)$, deren äusserer $R + (b/2)$ beträgt.

Für eine Ellipse[2]) ist

$$m = \frac{a+b}{2}\cdot 0{,}7788.$$

Demnach ist das Selbstpotential eines Kreisringes mit elliptischem Querschnitt

$$P = 4\pi R\left\{\log\frac{16R}{a+b} - 1{,}75\right\} = 4\pi R\left\{\log\frac{R}{\frac{a+b}{2}} + 0{,}333\right\}.$$

Bei mässiger Excentricität (e) ist das Selbstpotential eines Ringes mit elliptischem Querschnitt ausserordentlich wenig verschieden von dem eines Ringes, dessen Querschnitt ein Kreis von gleichem Flächeninhalt ist. Denn es ist dann

$$\frac{a+b}{2} = \varrho\left(1 + \frac{1}{32}e^4\ldots\right)$$

$$4\pi R\left\{\log\frac{R}{\frac{a+b}{2}} + 0{,}333\right\} = 4\pi R\left\{\log\frac{R}{\varrho} + 0{,}332 - \frac{1}{32}e^4\ldots\right\}.$$

Kleinere Deformationen und Abweichungen des Querschnittes

1) H. F. Weber (Berl. Ber. p. 511. 1886) gibt denselben Ausdruck ohne Angabe der Ableitung.

2) J. J. Thomson in einem Briefe an Rayleigh (Phil. Mag. **23.** p. 384. 1886.

Digitized by Google

von der Kreisform dürften daher ohne merklichen Einfluss auf das Selbstpotential sein.

Das Maxwell'sche Princip gilt, wie gesagt, streng nur für gerade Leiter. Die Anwendung auf Kreise bedingt Fehler in den Ausdrücken für das Selbstpotential, die um so kleiner sind, je kleiner m/R ist. Um einen Anhalt dafür zu erhalten, wie gross diese Fehler sind, soll das Selbstpotential eines Ringes mit kreisförmigem Querschnitt streng berechnet und das Resultat mit dem Ausdruck verglichen werden, der sich mittels des Princips des mittleren geometrischen Abstandes ergiebt.[1])

Denkt man sich den Ring in lauter Elementarringe zerlegt, so erhält man das Selbstpotential des ganzen Ringes, indem man die gegenseitige Induction jedes dieser Elementarringe mit jedem anderen summirt, d. h. über den ganzen Querschnitt des Ringes zweimal integrirt.

Es sei ϱ_1 der Abstand irgend eines Elementarringes von der Mittellinie (vgl. Fig. 1), φ_1 der Winkel, den ϱ_1 mit der Ringebene macht. ϱ_2 und φ_2 die entsprechenden Grössen für einen anderen Elementarring, M_{12} ihr gegenseitiger Inductionscoefficient, R der Radius der Mittellinie. Ist die Stromintensität im ganzen Ring = 1, so ist die Intensität in den Elementarringen, wenn die Intensität über den ganzen Querschnitt gleichmässig vertheilt ist, gleich ihrem Querschnitt, also

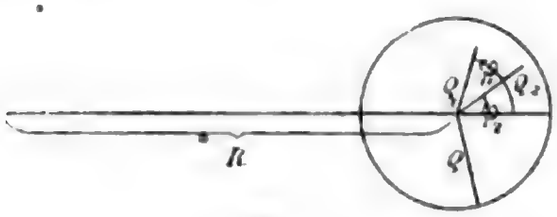


Fig. 1.

$$= \frac{\varrho_1 \, d\varrho_1 \, d\varphi_1}{\varrho^2 \pi}, \quad \text{resp.} \quad \frac{\varrho_2 \, d\varrho_2 \, d\varphi_2}{\varrho^2 \pi}.$$

---

1) Hr. Blathy (Electrician **24.** p. 630. 1890) gibt für das Selbstpotential eines Ringes die Formel;

$$P = 4\pi R \left\{ 0{,}579 + \log \frac{R}{\varrho} - \frac{2\varrho}{R} - \frac{\varrho^2}{24 R^2} \cdots \right\}.$$

Hr. Minchin (Phil. Mag. (5) **37.** p. 300. 1894):

$$P = 4\pi R \left\{ \left(1 + \frac{\varrho}{2R} - \frac{\varrho^2}{32 R^2} \cdots \right) \log \frac{8R}{\varrho} - 2 - \frac{5}{8} \frac{\varrho}{R} - \frac{19}{64} \frac{\varrho^2}{R^2} \cdots \right\}.$$

Die Formeln stimmen nicht untereinander überein und auch nicht mit den nachstehenden Versuchen (p. 942), Eine Neuberechnung ist somit nothwendig.

Dann ist nach Obigem das Selbstpotential des Ringes:

$$P = \frac{1}{\pi^2 \varrho^4} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^{\varrho} \varrho_1 \, d\varrho_1 \int_0^{\varrho} \varrho_2 \, d\varrho_2 \cdot M_{12}.$$

Für den gegenseitigen Inductionscoefficienten von zwei coaxialen Kreisströmen gibt Maxwell[1]) einen Ausdruck, der denselben mit beliebiger Genauigkeit zu berechnen gestattet:

$$M_{12} = 4\pi a \left\{1 + \frac{x}{2a} + \frac{x^2 + 3y^2}{16 a^2} \mp \ldots\right\} \log \frac{8a}{r}$$

$$+ 4\pi a \left\{-2 - \frac{x}{2a} + \frac{3x^2 - y^2}{16 a^2} \mp \ldots\right\}.$$

Hierin sind a und $a + x$ die Radien der beiden Kreise und y der Abstand ihrer Mittelpunkte.

In unserem Falle ist (vgl. Fig. 1):

$$y = \varrho_1 \sin\varphi_1 - \varrho_2 \sin\varphi_2, \quad a = R + \varrho_1 \cos\varphi_1,$$

$$x = \varrho_2 \cos\varphi_2 - \varrho_1 \cos\varphi_1, \quad r^2 = x^2 + y^2 = \varrho_1^2 + \varrho_2^2 - 2\varrho_1\varrho_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2).$$

Dies in die Maxwell'sche Formel eingesetzt gibt:

$$M_{12} = 4\pi(R + \varrho_1 \cos\varphi_1)\left\{1 + \frac{\varrho_2 \cos\varphi_2 - \varrho_1 \cos\varphi_1}{2(R + \varrho_1 \cos\varphi_1)}\right.$$

$$\left. + \frac{(\varrho_2 \cos\varphi_2 - \varrho_1 \cos\varphi_1)^2 + 3(\varrho_1 \sin\varphi_1 - \varrho_2 \sin\varphi_2)^2}{16(R + \varrho_1 \cos\varphi_1)^2} \mp \ldots\right\} \log \frac{8(R + \varrho_1 \cos\varphi_1)}{r}$$

$$+ 4\pi(R + \varrho_1 \cos\varphi_1)\left\{-2 - \frac{\varrho_2 \cos\varphi_2 - \varrho_1 \cos\varphi_1}{2(R + \varrho_1 \cos\varphi_1)}\right.$$

$$\left. + \frac{3(\varrho_2 \cos\varphi_2 - \varrho_1 \cos\varphi_1)^2 - (\varrho_1 \sin\varphi_1 - \varrho_2 \sin\varphi_2)^2}{16(R + \varrho_1 \cos\varphi_1)^2} \mp \ldots\right\}.$$

$4\pi R$ wird herausgezogen und der Ausdruck nach Potenzen von ϱ/R entwickelt; gleichzeitig wird:

$$\log\left(\frac{8R + \varrho_1 \cos\varphi_1)}{r}\right) = \log\frac{8R}{r} + \frac{\varrho_1 \cos\varphi_1}{R} - \frac{\varrho_1^2 \cos^2\varphi_1}{2R^2} + \frac{\varrho_1^3 \cos^3\varphi_1}{3R^3} \ldots$$

gesetzt, was, da ϱ_1 kleiner als R, gestattet ist.

1) Maxwell, l. c. § 705.

Digitized by Google

$$M_{12} = 4\pi R \left\{1 + \frac{\varrho_1 \cos\varphi_1 + \varrho_2 \cos\varphi_2}{2R} + \frac{\varrho_1^2 + \varrho_2^2 + 2\varrho_1^2 \sin^2\varphi_1 + 2\varrho_2^2 \sin^2\varphi_2}{16R^2} - \frac{2\varrho_1\varrho_2\cos(\varphi_1 - \varphi_2) + 4\varrho_1\varrho_2 \sin\varphi_1 \sin\varphi_2}{16R^2} \mp \ldots\right\} \log\frac{8R}{r}$$

$$+ 4\pi R \left\{-2 - \frac{\varrho_1\cos\varphi_1 + \varrho_2\cos\varphi_2}{2R} + \frac{3(\varrho_1^2+\varrho_2^2) - 4(\varrho_1^2\sin^2\varphi_1 + \varrho_2^2\sin^2\varphi_2) + 2\varrho_1\varrho_2\cos(\varphi_1-\varphi_2)}{16R^2} \mp \ldots\right\}.$$

Dieser Ausdruck ist für M_{12} in unser Integral

$$P = \frac{1}{\varrho^4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^{\varrho} \varrho_1\, d\varrho_1 \int_0^{\varrho} \varrho_2\, d\varrho_2\, M_{12}$$

einsetzen.

Setzen wir

$$\log\frac{8R}{r} = \log 8R - \log r,$$

so ist derjenige Theil des Integrals, welcher $\log r$ nicht enthält, ohne weiteres auszuwerthen und gibt:

$$\text{(A)} \quad 4\pi R \log 8R \left\{1 + \frac{\varrho^2}{8R^2} + \ldots\right\} + 4\pi R \left\{-2 + \frac{\varrho^2}{16R^2} \mp \ldots\right\}.$$

Es bleibt also noch die Integration von:

$$-\frac{4R\pi}{\varrho^4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^{\varrho} \varrho_2\, d\varrho_1 \int_0^{\varrho} d\varrho_2 \varrho_2 \log r \left\{1 + \frac{\varrho_1\cos\varphi_1 + \varrho_2\cos\varphi_2}{2} \pm \ldots\right\}.$$

Hierfür erhalten wir unter Berücksichtigung davon, dass

$$\int_0^{2\pi} \log(1 + p^2 - 2p\cos x)\, dx = 0$$

für $p = \leqq 1$:

$$\text{(B)} \quad -4R\pi \left\{\log\varrho - \tfrac{1}{4} + \frac{\varrho^2}{8R^2}\log\varrho + \frac{\varrho^2}{R^2}\, 0{,}0707 \ldots\right\}.$$

Demnach ergiebt sich als Selbstpotential eines Ringes mit kreisförmigem Querschnitt bis auf Glieder von höherer als zweiter Ordnung:

$$P = (A) + (B) = 4R\pi \left[\left\{1 + \frac{\varrho^2}{8R^2} \ldots\right\} \log\frac{8R}{\varrho} - 1{,}75 - 0{,}0083\frac{\varrho^2}{R^2}\right].$$

Digitized by Google

Die mit Hülfe des Maxwell'schen Princips berechnete Formel lautet mit den quadratischen Gliedern:

$$P = 4\,R\,\pi\left[\left\{1 + \frac{3\,m^2}{16\,R^2}\right\}\log\frac{8\,R}{m} - 2 - \frac{m^2}{16\,R^2}\right].$$

Für $m = 0{,}7788\,\varrho$

$$P = 4\,R\,\pi\left[\left\{1 + \frac{0{,}91}{8}\,\frac{\varrho^2}{R^2}\right\}\log\frac{8\,R}{\varrho} - 1{,}75 - 0{,}0095\,\frac{\varrho^2}{R^2}\right].$$

Die Differenz zwischen den beiden Formeln ist sehr gering: für $(\varrho/R) = \frac{1}{4}$ noch nicht 1 pro Mille. Demnach ist die Anwendung des Maxwell'schen Princips in allen praktischen Fällen auch zur Berechnung des Selbstpotentials von Kreisen gestattet, und darf wohl auf alle linearen Leiter mit mässiger Krümmung ausgedehnt werden.

Es ist bei allen Berechnungen vorausgesetzt, dass die Stromdichte über den ganzen Querschnitt gleichmässig vertheilt sei. Dies ist im allgemeinen nicht der Fall [1]), vor allem auch nicht, wenn der Strom in dem Leiter durch Induction entsteht. Um zu sehen, wie gross der Einfluss der ungleichmässigen Vertheilung des Stromes ist, soll als Beispiel das Selbstpotential eines Ringes mit kreisförmigem Querschnitt für einen Strom, der durch ein *homogenes magnetisches Feld* in dem Ringe erzeugt ist, berechnet werden.

Die Stromintensität in dem ganzen Ringe sei $= 1$. Die electromotorische Kraft für den Elementarring ϱ_1 (vgl. p. 932) ist für ein homogenes Feld

$$= \frac{(R + \varrho_1\cos\varphi_1)^2}{R^2},$$

der Widerstand

$$= \frac{(R + \varrho_1\cos\varphi_1)}{R}\,\frac{\varrho^2\,\pi}{\varrho_1\,d\,\varrho_1\,d\,\varphi_1},$$

also die Intensität

$$= \frac{\varrho_1\,d\,\varrho_1\,d\,\varphi_1\,(R + \varrho_1\cos\varphi_1)}{R\,.\,\varrho^2\,\pi}.$$

1) Von der ungleichen Stromdichte, welche bei schnellen Schwingungen dadurch hervorgerufen wird, dass durch die Selbstinduction die Stromlinien nach aussen gedrängt werden, ist hier abgesehen, also langsame Stromänderung vorausgesetzt.

Dadurch wird das Selbstpotential des ganzen Ringes:

$$P = \frac{1}{\pi^2 \varrho^4} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^{\varrho} \varrho_1 \, d\varrho_1 \int_0^{\varrho} \varrho_2 \, d\varrho_2 \frac{(R + \varrho_1 \cos\varphi_1)(R + \varrho_2 \cos\varphi_2)}{R^3} \cdot M_{12}.$$

Die Integration ist ganz analog der vorigen auszuführen und ergiebt:

$$P = 4 R \pi \left[\left\{ 1 + \frac{3}{8} \frac{\varrho^2}{R^2} \right\} \log \frac{8 R}{\varrho} - 1{,}75 - 0{,}092 \frac{\varrho^2}{R^2} \right].$$

Die Differenz betrifft auch nur die quadratischen Glieder, sie ist also für dünnere Leiter nicht merklich. Bei grösserem ϱ/R und genaueren Untersuchungen ist jedoch der Einfluss des Feldes eventuell zu berücksichtigen.

Nach dem vorstehenden lässt sich das Selbstpotential für lineare nicht magnetische Leiter, welche einen Kreis oder eine geradlinige Figur bilden, mit Hülfe des Princips des mittleren geometerischen Abstandes mit genügender Genauigkeit berechnen. In den meisten anderen Fällen besonders auch, wenn die Figuren nicht in einer Ebene liegen oder die Leiter aus ferromagnetischen Metallen bestehen, ist eine Berechnung nicht möglich, und wir sind auf die Messung angewiesen.

II. Messung.

Im Folgenden soll eine Anzahl kleinerer Selbstpotentiale gemessen werden. Zum Theil beziehen sich diese Messungen auf einfache Figuren, deren Selbstpotential sich mit Hülfe der der oben abgeleiteten Formeln berechnen lässt. Die Differenzen zwischen Theorie und Versuch rühren davon her, dass die Bedingungen der Rechnung bei dem Versuch nicht vollständig eingehalten wurden, und zeigen, ob solche Abweichungen von der Theorie vernachlässigt werden dürfen oder nicht. Die Methode, nach der die Messungen ausgeführt wurden, ist dieselbe, welche Hr. Prerauer[1]) vor kurzem beschrieben und zur Bestimmung des Selbstpotentials gerader, runder Drähte benutzt hat. Sie beruht kurz darauf, das in der Wheatstone'schen Brücke das zu messenden Selbstpotential mit dem etwa 10—100 mal grösseren, bekannten Selbstpotential von kleinen

1) O. Prerauer, Inaug.-Dissert. Leipzig 1894; Wied. Ann. 53. p. 772. 1894.

Rollen verglichen wurde. Als Stromquelle diente ein Inductorium, dessen primäre Leitung durch eine Saite 256 mal in der Secunde geschlossen und unterbrochen wurde, als Messinstrument das optische Telephon. In Bezug auf alle Einzelheiten muss ich auf die genannte Arbeit verweisen.

Bei geraden Leitern war die Anordnung der Brücke genau die von Hrn. Prerauer angewandte. Bei Leitern, die eine geschlossene Figur bilden (Rechteck, Kreis) lag die Sache insofern günstiger, als alle vier Eckpunkte der Brückencombination (*A B C D* Fig. 2) dicht zusammengelegt werden konnten (Fig. 3). Infolgedessen war es möglich, die Zweige 2, 3, 4

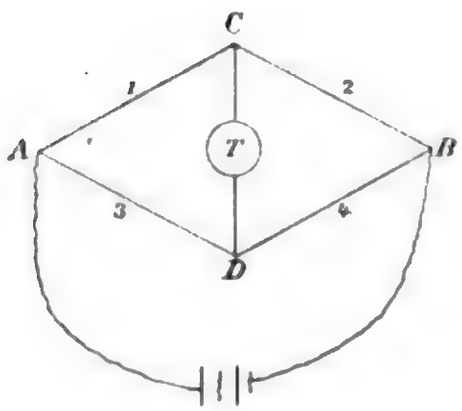


Fig. 2.

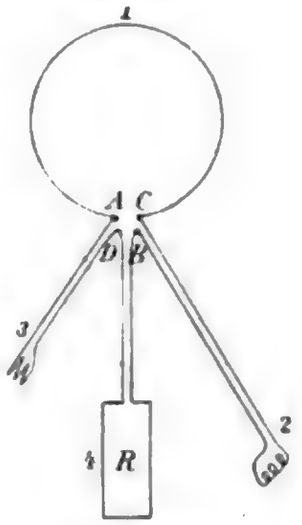


Fig. 3.

der Brücke, die Stromzuführung und die Ableitung zum optischen Telephon bifilar zu führen, also alle Brückenzweige mit Ausnahme des Zweiges 1, in welchem sich ausschliesslich der Leiter, deren Selbstpotential gemessen werden sollte, befand. Die Hauptfehlerquelle [1]) bei der Messung kleiner Selbstpotentiale, die gegenseitige Induction der verschiedenen Brückenzweige fiel somit fort. Dagegen lag darin ein Uebelstand, dass die Figuren, welche eigentlich ganz geschlossen sein sollten, an einer Stelle offen waren (z. B. in Fig. 3 der Kreis zwischen *A* und *C*); ich komme hierauf noch zurück.

Jede Messung geschah in der Weise, dass das gesuchte Selbstpotensial mit zwei verschiedenen Rollen verglichen und das Mittel aus den beiden hierbei erhaltenen Werthen ge-

1) Vgl. O. Prerauer, l. c. p. 782.

nommen wurde. Der Fehler des Resultates konnte nur unter besonders ungünstigen Verhältnissen 1 Proc. erreichen.[1])

1. *Röhren.* Formel:

$$P = 2L\left\{\log\frac{2L}{\varrho_1} + \frac{\varrho_2^4}{(\varrho_1^2-\varrho_2^2)^2}\, ln\,\frac{\varrho_1}{\varrho_2} - \frac{1}{4}\,\frac{3\varrho_2^2-\varrho_1^2}{\varrho_1^2-\varrho_2^2} - 1\right\}.$$

Zu den Versuchen wurden Messingröhren von verschiedenen Durchmessern und Wandstärken benutzt. Die Länge betrug, wie bei den geraden Drähten, 50 cm. In der folgenden Tabelle bedeutet ϱ_1 den äusseren Radius der Röhre, ϱ_2 den inneren, P_1 das gemessene Selbstpotential, P_2 das berechnete.

ϱ_1	ϱ_2	P_1	P_2
3,5 mm	1,5 mm	481,4 cm	483,5 cm
5,5 „	4,5 „	426,2 „	427,1 „
10,0 „	9,5 „	361,7 „	362,9 „

Die Werthe können nur zwischen dem für Volldrähte

$$2L\left(\log\frac{2L}{\varrho_1} - 0{,}75\right)$$

und dem für unendlich dünne Röhren

$$2L\left(\log\frac{2L}{\varrho_1} - 1\right)$$

liegen. Die erste Röhre verhält sich noch ungefähr wie ein Volldraht (490,5 cm), während das Selbstpotential der letzteren sich schon dem einer unendlich dünnen Röhre nähert (360,5 cm).

2. *Bänder.* Formel:

$$P = 2L\left\{\log\frac{2L}{b} - \frac{\pi a}{3b} + {}^1/_2\right\}.$$

Die Versuche wurden mit Zinkblechstreifen von 0,7 mm Dicke (a) gemacht und ergaben:

Breite (b)	Messung	Berechnung	Runder Draht
11,5 mm	483,8 cm	488,9 cm	568,9 cm
21,5	428,5	430,2	535,5

Die letzte Spalte enthält das berechnete Selbstpotential eines runden Drahtes von gleichem Querschnitt. Das des Blechstreifens ist an und für sich erheblich kleiner und sinkt auch schneller mit zunehmendem Querschnitt, wie das des runden Drahtes.

1) Vgl. O. Prerauer l. c. p. 778.

8. *Rechtecke.* Das Selbstpotential von Rechtecken aus Draht mit kreisförmigem Querschnitt ist von Interesse, weil die Resonatoren für Hertz'sche Schwingungen meist in dieser Form angewandt wurden.

Bei der Berechnung kann man entweder in der Weise verfahren, dass man, wie Hr. Blondlot[1]) jede Seite für sich berechnet und die gegenseitige Induction der gegenüberliegenden Seite abzieht, oder man kann direct die Formel:

$$P = 4\left\{a \log \frac{2ab}{m(a+\sqrt{a^2+b^2})} + b \log \frac{2ab}{m(b+\sqrt{a^2+b^2})} + 2(\sqrt{a^2+b^2} - a - b)\right\}$$

benutzen. m ist für langsame Schwingungen $= 0{,}7788\ \varrho$. Die Messungen sind, wie oben erwähnt, für geschlossene Figuren sehr sicher und die Fehler dürfen nicht mehr als $^1/_2$ Proc. betragen. Hingegen ist es nicht möglich, genau den Annahmen der Theorie Folge zu leisten; erstens muss ein Theil des Rechtecks offen bleiben und ferner sind die Ecken des Rechtecks, wenn man es, wie ich, durch Biegen herstellt, abgerundet. Beides muss das Resultat verkleinern. Die Oeffnung war 2 bis 3 mm weit, betrug also nur wenige Promille der ganzen Länge des Drahtes, demnach konnte ihr Einfluss auch nur wenige Promille betragen. Schlimmer ist die Abrundung der Ecken; wie gross der dadurch bedingte Fehler ist, kann nur aus dem Vergleich von Rechnung und Messung hervorgehen.

In der folgenden Tabelle bedeuten a und b die Seitenlängen des Rechteckes, ϱ den Radius des Drahtes, I und II die Messungsresultate mit zwei verschiedenen Vergleichsrollen, M das Mittel aus beiden, B den berechneten Werth und Δ die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung in Procenten.

a cm	b cm	ϱ mm	I cm	II cm	M cm	B cm	Δ
25	25	1,215	947,1	948,9	948,0	960,3	$-1{,}3\%$
35	15	1,215	920,6	916,1	918,4	928,0	$-1{,}1\%$
48	2	1,35	567,8	564,6	566,2	579,1	$-2{,}1\%$

Die Differenzen gehen über die Fehlergrenzen der Beobachtung hinaus und beruhen, wie gesagt, vor allem auf der

1) Blondlot, Journ. de Phys. **10.** p. 522. 1891.

Krümmung der Ecken, die nicht bei der Berechnung berücksichtigt ist. Wegen dieser Fehlerquelle dürfte es im allgemeinen anzurathen sein, *Drahtkreise* als Resonatoren für Hertz'sche Schwingungen anzuwenden.

Wie aus obigen Zahlen ersichtlich, nimmt das Selbstpotential für dieselbe Drahtlänge erheblich mit der Fläche des Rechteckes ab. Macht man dieselbe so klein wie möglich, so muss man zwei gegenüberliegende Seiten des Rechtecks zur Berührung bringen, d. h. man erhält einen *bifilaren Draht.* Für einen solchen ist $P = L \,.\, 1{,}886$ [1]), worin L die Länge des ganzen Drahtes ist. Für einen 100 cm langen Draht von dem Radius 1,215 mm, dessen Hälften durch ca. 0,07 mm dickes Papier getrennt waren, erhielt ich $P = 193{,}25$, bei unmittelbares Berührung hätte $P = 188{,}6$ sein müssen. Die Differenz entspricht einem mittleren Abstand von 0,1 mm.

Bifilares Band. Durch Anwendung breiter, flacher, bifilar gelegter Metallstreifen kann die Selbstinduction auf jede beliebig kleine Grösse reducirt werden. Die Messungen wurden mit 2 cm breitem Zinkblech ausgeführt, das in verschiedenem Abstand bifilar gelegt wurde. Die ganze Länge betrug wieder 100 cm. Ich erhielt bei 0,5 cm Abstand $P = 97{,}2$ cm, bei 0,25 cm Abstand P zwischen 30 und 40 cm; als nur Papier zwischen die Blechstreifen gelegt wurde, war eine merkliche Selbstinduction überhaupt nicht mehr nachweisbar.

4. *Kreise.* Es wurden kreisförmige Ringe aus Kupferdraht mit kreisförmigem Querschnitt in der Weise hergestellt, dass mit dem Zirkel auf einem Brett der Kreis vorgezeichnet und der Draht, der Zeichnung möglichst angepasst, auf dem Brett befestigt wurde. Der Radius des Ringes wurde bestimmt, indem an verschiedenen Stellen der Durchmesser mit dem Comparator gemessen wurde.

Die Messung des Selbstpotentials geschah wie bei den Rechtecken. Auch hier bestand der Vortheil, dass die gegenseitige Induction durch bifilare Führung sämmtlicher anderer Brückenzweige vermieden werden konnte. Die Krümmung der Ecken, welche bei den Rechtecken Fehler verursacht hatte, fiel hier naturgemäss fort, und es blieb als Fehlerquelle nur

1) Maxwell, l. c. II. § 686.

der Umstand übrig, dass der Kreis nicht vollständig geschlossen werden konnte. Dadurch, dass die Oeffnung möglichst klein gemacht wurde, erreichte der Einfluss hiervon auch bei dem kleineren der gemessenen Ringe höchstens 3—4 pro Mille.

Ich erhielt bei je 2 Messungen für 2 verschiedene Ringe:

R cm	ϱ mm	I	II	Mittel
25,01	1,35	1752,3	1744.0	1748,2 cm
12,43	1,35	749,1	753,8	751,5

Die Resultate zeigten grosse Differenzen mit den Formeln, welche von Blathy und von Minchin für das Selbstpotential eines Ringes aufgestellt sind. [1])

Deshalb und um gleichzeitig den Einfluss der Oeffnung experimentell festzustellen, wurde das Selbstpotential eines *geschlossenen Ringes* mittelst einer durchaus anderen Methode, nämlich mit Hülfe der Inductionswage bestimmt. In einer früheren Arbeit [2]) habe ich gezeigt, wie mittelst der Inductionswaage die Zeitconstante von Rollen, Ringen und beliebig geformten Metallstücken gemessen werden kann. Um aus der Zeitconstante $\tau = (P/W)$ das Selbstpotential P zu erhalten, muss noch der Widerstand W bestimmt werden.

Der zu untersuchende geschlossene Ring wurde aus Ring II hergestellt, indem die Enden schräg abgesägt und zusammengelöthet wurden. Dadurch wurde der Ring etwas kleiner ($R = 12{,}12$ cm).

Die Zeitconstante wurde zu $3{,}135 \cdot 10^{-4}$ sec gefunden. W wurde in der Weise bestimmt, dass der Ring auseinandergesägt und nun der Widerstand nach der Hopkin'schen Methode und mit dem Differentialgalvanometer gemessen wurde. Zu diesem Zwecke wurden die Ableitungen zum Galvanometer je 1 cm von den Enden des Ringes punktförmig angebracht und zum Resultat der Messung der Widerstand der 2 cm als

$$\frac{2}{\pi \cdot 2 \cdot 12{,}12 - 2}$$

des ganzen hinzuaddirt.

---

1) Vgl. p. 932, nach den Formeln ergiebt sich für Ring I $P = 1820$ cm bez. 1671 cm, für Ring II $P = 793{,}6$ bez. 723,2 cm.

2) M. Wien, Wied. Ann. **49.** p. 306. 1893.

W ergab sich nach der Hopkin'schen Methode 0,002362 mit dem Differentialgalvanometer zu 0,002360, also im Mittel 0,002361 . cm sec^{-1} bei 17° C.

Hieraus

$$P = W . \tau . = 737{,}2 \text{ cm}.$$

Die Resultate sind, wie schon oben erwähnt, in guter Uebereinstimmung mit der Formel:

$$P = 4 \pi R \left\{ \log \frac{R}{\varrho} + 0{,}333 \right\},$$

wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	Messung	Berechnung	Δ
Ring I	1748,2	1746,1	+ 0,12%
„ II	751,5	757,8	− 0,8 %
„ III	737,2	735,0	+ 0,28%

Die Differenz bei II, welche etwas grösser ist, als die Beobachtungsfehler sie erklären würden, stammt zum Theil aus dem Einfluss der Oeffnung, der bei dem kleineren Ring verhältnissmässig gross ist.

Ellipse. Der Ring II wurde zu einer Ellipse gebogen, deren Axen sich wie 2 : 3 verhielten. Die Messung ergab für das Selbstpotential 730,4 cm also einen um noch nicht 3 Proc. kleineren Werth. Kleinere Abweichungen von der Kreisform dürften demnach keinen merklichen Einfluss auf das Selbstpotential haben.

5. *Spirale.* Bei irgend complicirteren Leiterformen ist eine Berechnung des Selbstpotentials nicht möglich, dasselbe kann also nur durch Messung gefunden werden. Als Beispiel sei hier die Bestimmung der Inductionscoefficienten eines Teslatransformators durchgeführt, und zwar soll das Selbstpotential der primären Spule (p), das der secundären (P) und ihr gegenseitiger Inductionscoefficient (M) gleichzeitig gemessen werden.

Nach Maxwell [1]) ist, wenn der secundäre Kreis mit dem Widerstand W geschlossen ist, das wirksame Selbstpotential des primären:

$$p' = p - \frac{n^2 M^2}{W^2 + n^2 P^2} P,$$

1) Maxwell, Phil. Tr **155.** p. 474. 1865.

Digitized by Google

worin n die Schwingungszahl des Wechselstroms in 2π Secunden ist. Misst man p' für $W = \infty$ und zwei bekannte W, so erhält man drei Gleichungen für die drei Unbekannten p, P und M.

Die primäre Spirale bestand aus 3,3 cm dickem Kupferdraht, war 11 cm lang und hatte 20 Windungen von 3 cm mittlerem Durchmesser. Die secundäre Spirale bestand aus 0,5 mm dickem Kupferdraht, war 12 cm lang und hatte 230 Windungen von 4,8 cm mittlerem Durchmesser.

Ich erhielt für

$$W = \infty \qquad p' = p = 2956{,}7 \text{ cm}$$
$$W = 9{,}70 \text{ S. E.} \qquad p' = 2935{,}6 \text{ „}$$
$$W = 6{,}10 \text{ S. E.} \qquad p' = 2906{,}9 \text{ „}$$

Hieraus $p = 2956{,}7$, $P = 1{,}250{,}10^6$, $M = 2{,}38 \cdot 10^4$ cm. Für $W = 4{,}76$ S. E. erhielt ich $p' = 2877{,}8$ cm, während sich durch Rechnung aus den Werthen für p, P und M, $p' = 2878{,}5$ cm ergiebt. Die geringe Differenz ist ein Beweis für Sicherheit der Messungen.

Aus diesen Werthen erhält man die für sehr schnelle Schwingungen, indem man von p und P die halbe Länge des ganzen Drahtes abzieht, während M ungeändert bleibt, also in unserem Falle:

$$p_\infty = p - 120 \text{ cm} = 2836{,}7 \text{ cm}\ ^{1})$$
$$P_\infty = P - 1670 \text{ cm} = 1{,}248 \cdot 10^6 \text{ cm}.$$

Ferromagnetische Drähte.

Für das Selbstpotential und den Widerstand ferromagnetischer gerader Drähte mit kreisförmigen Querschnitt, die von einem Sinusstrom durchflossen werden, gibt Rayleigh[2]) folgende Formeln:

$$P' = 2L\left\{\log\frac{2L}{\varrho} - 1\right\} + L\mu\left\{\frac{1}{2} - \frac{1}{48}\frac{n^2L^2\mu^2}{W} + \ldots\right\}$$

$$W' = W\left\{1 + \frac{1}{12}\frac{n^2L^2\mu^2}{W^2} - \frac{1}{180}\frac{n^4L^4\mu^4}{W^4} + \ldots\right\}.$$

---

1) Die Capacität der mit der primären Spirale verbundenen Leydener Flasche war $= 1{,}3 \cdot 10^{-18}\text{cm}^{-1}\text{sec}^2$, sodass sich die Schwingungszahl des Systems 2,6 Millionen in der Secunde ergiebt.

2) Rayleigh, Phil. Mag. p. 387. Mai 1886.

Hierin ist L die Länge und ϱ der Radius des Drahtes, μ die Permeabilität, W der Widerstand für constanten Strom, n die Schwingungszahl des Wechselstromes in 2π Secunden.

Wegen der hohen Permeabilität ist bei ferromagnetischen Drähten das Selbstpotential an und für sich grösser und daher leichter zu messen. Schwierigkeiten bereiten jedoch erstens die starke Abhängigkeit des Widerstandes und des Selbstpotentials von der Frequenz des Wechselstromes, zweitens die Aenderung der Permeabilität [1]) mit der Stromstärke, drittens der Einfluss der Hysterese.

Für sehr schwache Ströme (z. B. für Telephonströme) ist die Permeabilität merklich constant und die Hysterese verschwindend. Kennt man den Widerstand des Drahtes für constanten Strom, so kann man aus einer Messung für eine bestimmte Schwingungszahl mit Hilfe der Rayleigh'schen Formeln Widerstand und Selbspotential für jede andere Schwingungszahl berechnen.

Bei stärkem Strom nimmt jedoch die Permeabilität schnell zu. [2]) Ein Schluss aus einer Messung auf das Selbstpotential und den Widerstand des Drahtes für irgend eine andere Schwingungszahl oder Stromstärke ist nicht mehr möglich, da die Abhängigkeit der Magnetisirung von der magnetisirenden Kraft bei Wechselstrom nicht bekannt ist. Eine Untersuchung hierüber durch Messung des Selbstpotentiales von Drähten bei verschiedenen Stromstärken erscheint nicht zweckmässig, weil die magnetisirende Kraft innerhalb des Drahtes nicht gleichförmig vertheilt, sondern dem Abstand von der Axe des Drahtes proportional ist. Man erhält deshalb immer nur Mittelwerthe für die Permeabilität.

Ich hoffe jedoch in nächster Zeit in etwas anderer Weise dem Gegenstand näher treten zu können.

Die nachstehenden Zahlen sollen somit nur dazu dienen,

---

1) Es ist hier immer unter Permeabilität der Differentialwerth erster Art von $\mu = dB/dH$ verstanden. Vgl. Drude, Physik des Aethers. p. 143.

2) I. Klemenčič (Wien. Ber. 1. März 1894) hat gefunden, dass für sehr schnelle Schwingungen die Permeabilität auch bei hoher Intensität auf ihrem niedrigen Anfangswerth bleibt. Bei langsamerem Wechselstrom nimmt sie zu, also muss μ auch eine Function der Schwingungszahl sein.

Digitized by Google

ein ungefähres Bild von der Grösse der Selbstinduction ferromagnetischer Drähte und ihrer Aenderung mit der Stromstärke zu geben.

Die Stromstärke wurde dadurch verändert, dass in dem primären Kreis der Stromzuführung ein Rheostat eingeschaltet war und verschiedene Widerstände gezogen wurden. Die Stromstärken in dem Brückensysteme, welche diesen verschiedenen Widerständen entsprechen, wurden durch die Ausschläge des optischen Telephons miteinander verglichen. Die Zahlen unter J (0—100) im Folgenden geben demnach nur die relativen Stromstärken an. Um einen Anhalt für die absolute Stromstärke zu erhalten, wurde die grösste angewandte Stromstärke ($J = 100$) mit Hilfe eines selbstgefertigten Cardew'schen Strommessers bestimmt, der vorher mittelst constanten Stromes geaicht war. Es fand sich die Stromamplitude für $J = 100$ zu 2,3 Ampère. Diese Zahl kann jedoch nur die Grössenordnung angeben; sie ist zu gross, da sie aus der Erwärmung durch den genannten Wechselstrom gewonnen ist, während es hier nur auf die Stärke des Sinusstromes der Grundperiode ankommt. [1]) Wegen der geringen Sicherheit ihrer Messung ist die Stromstärke (J) im Folgenden nur in runden Zahlen angegeben; um den Verlauf der Erscheinung zu charakterisiren, genügen sie jedoch völlig.

Die Messungen beziehen sich sämmtlich, falls keine anderen Angaben gemacht sind, auf eine Schwingungszahl von 256 in der Secunde und auf eine Drahtlänge von 50 cm.

3 mm dicker Draht aus hartem Eisen.

J	P	J	P
100	3590 cm	12	2580 cm
60	3195 „	7	2495 „
25	2850 „	3	2452 „

Dem niedrigsten Werth 2452 entspricht, mit Hilfe der Rayleigh'schen Formel berechnet, $\mu = 78{,}5$ dem grössten Werth 3590 cm $\mu = 129{,}2$. Die Zunahme ist annähernd linear.

1) Die Ströme höherer Perioden waren in dem verwandten Wechselstrom verhältnissmässig schwach, weil stets mit einem Nebenschluss (zur Unterbrechungsstelle des primären Stromes) von geringem Widerstand gearbeitet wurde. Da bei Strommessung durch Erwärmung das Quadrat der Intensität in Betracht kommt, so war der Einfluss dieser schwachen Ströme höherer Periode sehr gering.

Für grössere Stromstärken dürfte P noch erheblich weiter steigen. Hingegen strebt P mit abnehmender Stromstärke einem constanten Werth zu, der etwa bei 2400 cm ($\mu = 76{,}5$) liegt. Es entspricht dies dem Verhalten des Eisens gegen constante magnetisirende Kräfte, wobei μ, wie Baur[1]) und Rayleigh[2]) nachgewiesen haben, mit abnehmender magnetisirender Kraft sich einem constanten Werth nähert, den es bis zu den schwächsten magnetisirenden Kräften beibehält.

Um dies Verhalten auch für Wechselstrom mit Sicherheit zu beweisen, wurden die Versuche mit einem bedeutend längeren Stück (ca. 10 m) desselben Drahtes wiederholt. Der Draht besass jetzt etwa dasselbe Selbstpotential, wie die Vergleichsrolle, sodass in allen vier Zweigen der Brücke sich annähernd gleiche (scheinbare) Widerstände befanden. Dadurch wurde die Brückeneinstellung bedeutend empfindlicher, sodass noch bei viel schwächeren Strömen Messungen gemacht werden konnten. Der Eisendraht war zickzackförmig ausgespannt; ich gebe nur die Einstellungen (B. E.) auf dem Messdraht der Wheatstone'schen Brücke, da wegen der complicirten Form des Drahtes die absoluten Werte des Selbstpotentials ohne Interesse sind:

J	30	15	10	4	1,5	1,0	0,7
BE	47,9	46,6	45,3	44,85	44,65	44,7	44,6

Bei noch schwächeren Strömen wurde die Empfindlichkeit zu gering, um genaue Einstellungen machen zu können. Jedoch sanken die Werthe nicht unter 44,5.

Nach diesen Versuchen dürfen die magnetisirenden Kräfte, für welche bei Wechselstrom von der Periode 256 die Permeabilität von hartem Eisen als constant betrachtet werden darf, höchstens von der Grössenordnung des Erdfeldes sein.

Weiches Eisen und Stahl verhalten sich im ganzen ähnlich wie hartes Eisen; nur dass bei weichem Eisen das Selbstpotential von vornherein viel grösser ist und schneller ansteigt. Bei Stahl ist das Selbstpotential verhältnissmässig klein und der Anstieg sehr langsam. Zur Erläuterung diene folgende Tabelle: Die Drahtdicke ist bei allen Drähten = 2 mm.

---

1) Baur, Wied. Ann. **11.** p. 394. 1880.
2) Rayleigh, Phil. Mag. **23.** p. 225. 1887.

J	Weiches Eisen	Hartes Eisen	Stahl
100	5850	4375	2311 cm
30	4081	3205	2216 „
10	3432	2553	2164 „

Die constanten Werthe des Selbstpotentials dürften etwa bei 3050 cm ($\mu = 101$), 2300 cm ($\mu = 72$), 2050 cm ($\mu = 58$) erreicht werden.

Von der Drahtdicke ist das Selbstpotential ferromagnetischer Drähte abgesehen von dem formalen Theil

$$2L\left\{\log\frac{2L}{\varrho} - 1\right\}$$

noch insofern abhängig, als bei dünnerem Draht für den gleichen Strom die magnetisirende Kraft grösser ist (an der Drahtoberfläche $= 2J/\varrho$). Für Stahldrähte von verschiedener Dicke erhielt ich:

J	3 mm	2 mm	1 mm
100	2194	2311	2873 cm
30	2125	2216	2728 „
10	2072	2164	2573 „

Die Differenzen, besonders die hohen Werthe bei dem 1 mm Draht, dürften zum Theil auch von einer Verschiedenheit des Materials herrühren.

Der Widerstand ferromagnetischer Drähte ändert sich für verschiedene Schwingungszahlen, so lange μ constant ist, gemäss der Rayleigh'schen Formel. Bei stärkerer Magnetisirung ist die Widerstandsvermehrung jedoch grösser, als sie der Permeabilität entspricht. Es ist dies eine Folge der Hysterese. [1])

Bei dem 3 mm dicken Draht aus hartem Eisen erhielt ich für constanten Strom $w = 0{,}00796\ \Omega$, für Wechselstrom ($J = 100$, $n = 256.2\pi$): $w' = 0{,}00936\ \Omega$. Wir hatten oben für $J = 100$, $p = 3590$ cm gefunden, also $\mu = 129{,}2$. Daraus ergiebt sich w' nach der Rayleigh'schen Formel berechnet, zu $0{,}00894\ \Omega$: also 5 Proc. kleiner als das Resultat der Messung.

Würzburg, Physik. Institut der Univ. August 1874.

1) Vgl. hierüber Rayleigh, Phil. Mag. p. 240. March 1887.

12. *Ueber die Bestimmung der absoluten Temperatur; von Ludwig Boltzmann.*

(Aus den Sitzungsberichten der math.-phys. Klasse der k. bayer. Akad. der Wissensch. 1893. Bd. 23. Heft 3; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Bekanntlich lässt sich sehr leicht constatiren, ob zwei Körper gleiche Temperatur haben, dadurch, dass sie, miteinander in Berührung gebracht, sich im Wärmegleichgewicht befinden. Um die Gleichheit der Temperatur zu constatiren, genügt also jedes beliebige empirische Thermometer. Quantitativ gemessen kann dagegen die Temperatur in rationeller Weise nur mittels der Lord Kelvin'schen Temperaturscala[1]) werden, wonach die Temperaturen zweier Körper sich so verhalten wie die Wärmemengen, welche von einem Zwischenkörper, der einen einfachen, umkehrbaren, aus zwei Adiabaten und zwei Isothermen bestehenden Kreisprocess zwischen diesen Temperaturen durchmacht, aufgenommen, resp. abgegeben werden. Die so gemessene Temperatur wollen wir die absolute nennen und mit T bezeichnen, wogegen t dieselbe nach einer beliebigen empirischen Scala gemessene Temperatur sein soll. Wenn für irgendwelche Körper die empirische Temperatur denselben Werth hat; so muss dies auch von der absoluten gelten, es kann also T nur eine Function von t sein, deren Ableitung wir mit T' bezeichnen wollen.

Da aber die an realisirbaren thermodynamischen Maschinen vorgehenden Processe weit entfernt sind, solche einfache umkehrbare Kreisprocesse zu sein, so ist die experimentelle Bestimmung der Temperatur durch directe Anwendung dieser Definition unmöglich. Schon Lord Kelvin selbst benutzte die Eigenschaften verschiedener Körper, um auf indirectem Wege die Berechnung der absoluten Temperatur zu erreichen. Er zeigte, dass man mit Hülfe der Eigenschaften der gesättigten Dämpfe verschiedener Substanzen die absolute Tem-

1) Lord Kelvin, Phil. Mag. 1848; Phil. Trans. 1854; El. and heat. Enc. Brit. 1878 scient. pap. **3.** p. 1.

peraturscala im weiten Umfange berechnen könnte. Ein ähnliches Verfahren schlug Lippmann[1]) ein, welcher sehr allgemeine Gleichungen entwickelte und daraus die Berechnung der absoluten Temperatur nach dem Pictet'schen Thermometer mit schwefeliger Säure durchführte. Die wichtigsten Versuche aber, die absolute Temperatur indirect zu berechnen, beruhen auf dem bekannten Versuche von Thomson und Joule über die Temperaturveränderungen eines Gases bei Ausdehnung ohne äussere Arbeitsleistung. Sie wurden von ihm selbst (l. c.) und Jochmann[2]) der Berechnung unterzogen. Eine etwas andere Formel stammt von Weinstein.[3]) Derselbe gibt auf p. 8 seiner Dissertation einen Ausdruck für die Grösse, welche nach unserer Bezeichnung $T : T'$ hiesse, der nur abhängt von der Relation, welche für den zu Grunde gelegten Körper zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur besteht mit Ausnahme einer einzigen darin vorkommenden Grösse γ. Diese Grösse γ wird ebenfalls aus der Relation zwischen Druck, Volumen und Temperatur, aber nicht der empirischen, sondern der absoluten definirt. Da letztere Relation natürlich nicht bekannt ist, so müssen zur Ermittelung von γ gewisse Hypothesen herbeigezogen werden. Weinstein findet für diese Grösse verschiedene Werthe, je nachdem er die van der Waals'sche oder Clausius'sche Zustandsgleichung zu Grunde legt und hält schliesslich durch eine Art Compromiss zwischen beiden Zustandsgleichungen den Werth $\gamma = 2$ für den wahrscheinlichsten; doch scheinen mir gegen alle diese Berechnungen von γ Bedenken möglich zu sein. Die Schlussformel Weinstein's enthält daher, nachdem für γ dieser Werth substituirt wurde, nur mehr Grössen, welche aus der Beziehung zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur eines Gases gefunden werden können.

Die angenäherte Berechnung der absoluten Temperatur

---

1) Lippmann, Compt. rend. **95.** p. 1058; Journ. de phys. d'Almeida **1215.** p. 53, 277.

2) Jochmann, Beiträge zur Theorie der Gase, Programm des Kölnischen Realgymnasiums. Berlin 1859, Schlömlilch's Zeitschr. f. Math. u. Phys. **5.** p. 24—39 u. 96—131.

3) Weinstein, Dissertation, Berlin 1881, metronomische Beiträge der kaiserl. Normalaichungscommission 1881 Nr. 3.

geschieht bekanntlich mittels der Voraussetzung, dass die schwer coerciblen Gase sich angenähert wie sogenannte vollkommene oder ideale Gase verhalten und dass für ein ideales Gas sowohl der Druck bei constantem Volumen als auch das Volumen der Gewichtseinheit bei constantem Drucke der absoluten Temperatur proportional sind. Es liegt daher der Gedanke nahe, ob nicht die Berechnung der absoluten Temperatur mit Hülfe der Relationen zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur, welche bei wirklichen Gasen an Stelle des Boyle-Charles'schen Gesetzes treten, allein schon möglich ist. Diese Relation lässt sich nämlich mit weit grösserer Schärfe durch empirische Formeln darstellen, als die Bestimmung der specifischen Wärme oder der Temperaturveränderungen durch Ausdehnung etc. möglich ist.

Wir wollen daher nur zunächst von der Relation zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur und den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie ausgehen. Man erhält bekanntlich nach dem zweiten Hauptsatze

$$\frac{T'}{T} = \frac{1}{A\dfrac{d_v p}{d t}} \frac{d_t Q}{d v}.$$

Dabei ist A das thermische Arbeitsäquivalent $\left(\frac{\text{gross. Cal}}{430 \text{ m Kil}}\right)$, dQ das Differential der zugeführten Wärme; p ist der Druck auf die Flächeneinheit, von welchem vorausgesetzt wird, dass er auf der ganzen Oberfläche des Körpers gleich ist und die einzige auf den Körper wirkende äussere Kraft darstellt; v ist das Volumen der Gewichtseinheit und die dem Differentialzeichen unten angefügten Indices bezeichnen die Variable, welche bei Bildung des Differentialquotienten als constant anzusehen ist. Die Grösse $d_v p/dt$ ist unmittelbar durch die Relation zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur bestimmt; zur Bestimmung von $d_t Q/dv$ dagegen sind im allgemeinen Angaben über specifische Wärme erforderlich. Sei U die in Wärmemaass gemessene innere Energie des Körpers und S dessen Entropie, so ist bekanntlich in dem von uns betrachteten Falle:

$$dQ = dU + Ap\,dv.$$

Digitized by Google

Sei die als bekannt vorausgesetzte Beziehung zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur durch die Gleichung ausgedrückt

$$p = f(v, t),$$

so wollen wir setzen

$$dS = \frac{dQ}{T} = d\left(s + \frac{A}{T}\int_v f\,dv\right),$$

wobei die Integration blos nach v bei constant zu erhaltendem t zu verstehen ist. Die wirkliche Ausführung der Differentiation liefert:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{A f\,dv}{T} + A\,dt\,\frac{dv}{dt}\left(\frac{1}{T}\int_v f\,dv\right) + ds,$$

da dies nach dem Obigen gleich

$$\frac{dU}{T} + \frac{A f\,dv}{T}$$

sein muss, so folgt, wenn man nun s und t als independente Variabeln betrachtet:

$$\frac{\partial_t U}{\partial s} = T, \qquad \frac{\partial_s U}{\partial t} = A\,T\,\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{T}\int_v f\,dv\right).$$

Aus der ersten dieser beiden partiellen Differentialgleichungen folgt:

$$U = s\,T + \varphi(t),$$

wobei $\varphi(t)$ eine vorläufige willkürliche Function von t ist. Daher

$$\frac{d_s U}{dt} = s\,T' + \varphi'(t)$$

und folglich nach der zweiten partiellen Differentialgleichung

$$s = \frac{A\,T\,dv}{T'} - \frac{d_s}{T}\left(\frac{1}{T}\int_v f\,dv\right),$$

wo die willkürliche Function von t wieder unterdrückt wurde, da eine solche selbstverständlich zu dem Integrale nach v hinzutritt.

Setzt man diesen Werth in den anfangs gegebenen Ausdruck dS ein, so folgt ohne Schwierigkeit

$$dQ = \frac{AT}{T'} \frac{d_v f}{dt} dv + A\,dt \frac{d_v}{dt} \left(\frac{1}{T} \int_v \frac{d_v f}{dt} dv \right).$$

Diese Gleichung könnte auch aus der bekannten

$$dQ = \vartheta\,dt + AT \frac{d_v p}{dt} dv$$

abgeleitet werden.

Man sieht, dass durch die Function f und T, also durch den Zusammenhang zwischen Druck, Volumen und absoluter Temperatur dQ bis auf eine als Addend hinzutretende mit dt multiplicirte noch willkürliche Function der Temperatur bestimmt ist, d. h. wenn dieser Zusammenhang gegeben ist, kann blos mehr zur specifischen Wärme bei constantem Volumen eine beliebige Function der Temperatur als Addend hinzutreten. Versucht man dagegen aus dieser Gleichung $d_t Q / d v$ zu bestimmen und in die eingangs angeführte Gleichung für T'/T einsetzen, so erhält man eine Identität. Wir gelangen daher zu dem Schlussresultate, dass die Berechnung der absoluten Temperatur ohne Zuziehung von Angaben über specifische Wärme oder über die Temperaturänderung bei Ausdehnung etc. aus der blossen Beziehung zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur für beliebige Körper unmöglich ist.

Die willkürliche Function der Temperatur fällt, wie übrigens ebenfalls schon Lord Kelvin bemerkte, vollkommen aus, sobald man die Differenz der specifischen Wärme γ_p bei constantem Drucke und γ_v bei constantem Volumen berechnet. Dieselbe findet sich:

$$\gamma_p - \gamma_v = \frac{d_p Q}{dt} - \frac{d_v Q}{dt} = -\frac{AT}{T'} \frac{\left(\frac{d_v p}{dt}\right)^2}{\frac{d_t p}{dv}}.$$

Wenn man daher aus den Versuchen Regnault's und E. Wiedemann's mit genügender Sicherheit als bewiesen

annähme, dass für Luft und Wasserstoff $\gamma_p - \gamma_v$ constant ist, so würde folgen

$$\log \text{nat } T = -\frac{A}{\gamma_p - \gamma_v} \int dt \frac{\left(\frac{d_v p}{dt}\right)^2}{\frac{d_t p}{dv}}$$

Doch sieht man, dass jedenfalls der Ausdruck

$$\frac{1}{(\gamma_p - \gamma_v)\frac{d_t p}{dv}} \cdot \frac{d_v p}{dt}$$

blos Function der Temperatur sein darf, dass also weder mit dem van der Waals'schen noch dem Clausius'schen Gesetze eine vollkommene Constanz von $\gamma_p - \gamma_v$ vereinbar ist. Nur sehr genaue Beobachtungen über $\gamma_p - \gamma_v$ resp. über die Abhängigkeit von γ_p und $\gamma_p : \gamma_v$ von der Temperatur könnten daher zur Bestimmung der absoluten Temperatur auf diesem Wege führen; aber immerhin wäre es sehr wünschenswerth, sich durch experimentelle Durchführung der Bestimmung der absoluten Temperatur auch auf diesem Wege eine willkommne Controlle zu verschaffen.

Natürlich liefert obige Formel ohne weiteres auch die Gleichung zur Berechnung der Versuche von Thomson und Joule. Wenn sich ein Gas ohne Wärmezufuhr oder Abgabe und ohne Arbeitsleistung nicht umkehrbar um dv ausdehnt, so ist, nachdem sich alle etwa entstandenen Störungen wieder beruhigt haben und deren lebendige Kraft in Wärme übergegangen ist, der Endzustand offenbar derselbe, als ob es sich in umkehrbarer Weise ausgedehnt hätte und ihm dabei die zur Arbeitsleistung erforderliche Wärme $A p dv$ zugeführt worden wäre. Wir finden daher die im ersten Falle entstehende Temperaturvermehrung dt, indem wir in obiger Formel setzen $dQ = A p dv$, wodurch sich ergiebt

$$A p dv = \frac{A T}{T'} \frac{d_v p}{dt} dv + \gamma_v dt$$

$$\frac{T}{T'} = \frac{1}{\frac{d_v p}{dt}} \left(p - \frac{\gamma_v}{A} \frac{dt}{dv}\right) = \frac{1}{\frac{d_v p}{dt}} \left\{ p - \frac{1}{A} \frac{dt}{dv} \left[\gamma_p + \frac{A T}{T'} \frac{\left(\frac{d_v p}{dt}\right)^2}{\frac{d_t p}{dv}} \right] \right\}$$

oder

$$\frac{T}{T'} = \frac{\left(p - \frac{\gamma_p p}{A}\frac{dt}{dv}\right)\frac{d_t p}{dv}}{\frac{d_v p}{dt}\left(\frac{d_t p}{dc} + \frac{d_v p}{dt}\frac{dt}{dv}\right)}.$$

Die Ausdehnung dieser Formel auf endliche Processe hat keine Schwierigkeit.

So lange nicht, wie oben erwähnt, sehr genaue Versuche über die Abhängigkeit von γ_p und $\gamma_p : \gamma_v$ von der Temperatur vorliegen, scheint der Thomson-Joule'sche Versuch noch immer die beste Basis zur Berechnung der absoluten Temperatur zu sein. Da derselbe in neuerer Zeit wiederholt wurde, so würde es sich wohl lohnen, nun alle älteren und neueren Erfahrungen in denkbar genauester Weise berücksichtigende Rechnungen durchzuführen; zu diesem Zwecke müssten aber die Formeln genau den Modalitäten der jeweiligen Versuche angepasst werden, worauf ich ein andermal zurückzukommen hoffe.

13. *Ueber den Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsvertheilungsgesetzes unter Gasmolecülen;* von *Ludwig Boltzmann.*

(Aus den Sitzungsberichten der math.-physik. Klasse d. k. bayr. Akad. der Wissensch. 1894. Bd. 24. Heft 3; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Der Abschnitt der Kirchhoff'schen Vorlesungen über Gastheorie überragt, so wie die übrigen Theile dieses Werkes, sowohl in der Vorzüglichkeit der Auswahl des Stoffes als auch in der Darstellung weit die gewöhnlichen Lehrbücher. So wird dort zum ersten male auf die Wichtigkeit der Thatsache hingewiesen, dass die 3 experimentell so oft gefundenen Werthe 1,67, 1,4 und 1,33 für das Verhältniss der Wärmecapacitäten eines Gases bei constantem Drucke und Volumen, aus der Annahme der Analogie der Gasmolecüle mit festen Körperchen folgen und ich will bei dieser Gelegenheit nur beiläufig bemerken, dass der Haupteinwand gegen diese Analogie, der auf der complicirten Natur des Spectrums selbst des *Hg*-Dampfes begründet ist, durch die Versuche von Pringsheim[1]) sehr an Bedeutung verliert, welche beweisen, dass diese Spectra nicht durch die regelmässige innere Wärmebewegung der Gasmolecüle zwischen je 2 Zusammenstössen, sondern durch fremdartige chemische Erregungen (electrische Schwingungen im umgebenden Aether?) hervorgebracht werden.

Umsomehr müssen, wie mir scheint, die Ungenauigkeiten der Darstellung in dem eingangs erwähnten Buche rückhaltslos aufgedeckt werden, damit sich nicht, von Kirchhoffs Autorität gedeckt, Irrthümer in die Gastheorie einschleichen. Denn selbst diejenigen, die wie der Herausgeber des in Rede stehenden Theiles der Kirchhoff'schen Vorlesungen die Gastheorie des auf sie aufgewandten Scharfsinnes unwerth achten, können und

1) Pringsheim, Wied. Ann. **49.** p. 347. 1893.

sollen nicht wünschen, dass, wer überhaupt über Gastheorie schreibt, es mit geringerem Scharfsinn thue.

Auf p. 147 des 4. Bandes der Vorlesungen über mathematische Physik findet Kirchhoff für die Wahrscheinlichkeit, dass gleichzeitig die Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten eines von einem Zusammenstosse kommenden Molecülpaares in den durch das Integrale angegebenen Gebieten liegen, den Werth:

$$(1) \quad \begin{cases} N^2 f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + Q) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 - Q) \cdot \\ \int dx_1\, dy_1\, dz_1\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1\, dx_2\, dy_2\, dz_2\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2 \end{cases}$$

Da hier Q einen bestimmten Werth hat, nach welchem später differentiirt wird, so sind die Grenzen der Gebiete so eng zu ziehen, dass sie nur Molecülpaare umfassen, die vorher in ganz bestimmter Weise zusammengestossen sind. Das gleichzeitige Zusammentreffen zweier Moleküle in diesen beiden Gebieten kann daher nie durch die zufällige progressive Bewegung, bei welcher beide Molecüle von einander unabhängig sind, veranlasst werden, sondern nur durch einen vorhergehenden Zusammenstoss. Die Wahrscheinlichkeit, dass beide Molecüle gleichzeitig in diesen Gebieten liegen, darf daher nicht, wie die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zweier von einander unabhängiger Ereignisse berechnet und gleich

$$\begin{gathered} N^2 f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) \cdot \\ \int dx_1\, dy_1\, dz_1\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1\, dx_2\, dy_2\, dz_2\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2 \end{gathered}$$

gesetzt werden, wodurch die Beweiskraft der folgenden Deduction hinfällig wird. Diese Wahrscheinlichkeit kann nur aus der Wahrscheinlichkeit der Zustände der beiden Molecüle vor dem Zusammenstosse und dem Verlaufe des letzteren berechnet werden, wodurch sich der Ausdruck 1) ergiebt. Erst wenn man die Gültigkeit der Gleichung

$$\begin{aligned} &f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + Q) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta^2 - Q) \\ &\quad = f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) \end{aligned}$$

bereits voraussetzt, folgt, dass diese Wahrscheinlichkeit ebensogross ist, als ob die beiden Molecüle unabhängig von ein-

Digitized by Google

ander in die betreffenden Bezirke gelangt wären, woraus dann Maxwell in bekannter Weise schliesst, dass sein Geschwindigkeitsvertheilungsgesetz durch die Zusammenstösse nicht verändert wird. Dass nicht auch andere Geschwindigkeitsvertheilungsgesetze möglich sind, die durch die Zusammenstösse ebenfalls nicht gestört werden, kann auf diesem Wege überhaupt nicht bewiesen werden.

Bezüglich der Anwendung der auch von Kirchhoff benützten Functionaldeterminate in der Gastheorie sowie deren Beziehung zu Liouville und Jacobis Rechnungen vgl. Wien. Sitzungsber. Bd. 58, Oct. 1868, Bd. 63, März 1871, April 1871 etc. bezüglich der Abgrenzung der Integrationsgebiete vor und nach dem Zusammenstosse, Wien. Sitzungsber. Bd. 66, Oct. 1872, Abschn. 4. Die letzte dieser Abhandlungen citirt auch Hr. Planck bei anderer Gelegenheit.

Um nicht missverstanden zu werden, will ich mich noch enger dem Texte des Kirchhoff'schen Buches anschliessen. Daselbst werden auf Seite 145 zwei Gebiete der Variabeln

$$\int dx_1\, dy_1\, dz_1\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 \text{ und } \int dx_2\, dy_2\, dz_2\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2$$

betrachtet. Nehmen wir nun an, es soll sich gleichzeitig ein Molecül in dem einen und ein zweiten in dem 2. Gebiete befinden (d. h. die Werthe der Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten des betreffenden Molecüls sollen innerhalb der durch das Integrale angegebenen Grenzen liegen). Dann sind, je nach der Lage der betreffenden Gebiete drei Fälle möglich. 1. Die beiden Molecüle eilen einem Zusammenstosse zu (d. h. sie stossen, nachdem sie gleichzeitig die Gebiete passirt haben, miteinder zusammen und keines stösst in der Zwischenzeit mit einem dritten zusammen). 2. Sie kommen eben von einem Zusammenstosse (d. h. sie stiessen, vor sie in die Gebiete eintraten, miteinander zusammen, wieder ohne dass eines derselben in der Zwischenzeit mit einem dritten zusammenstiess). Der dritte Fall umfasst alle anderen Möglichkeiten.

Im Kirchhoff'schen Buche wird nun auch im zweiten Falle die Wahrscheinlichkeit, dass beide Molecüle gleichzeitig in beiden Gebieten liegen, gleich dem Producte der Wahrscheinlichkeiten gesetzt, dass je eines der Molecüle im be-

treffenden Gebiete liegt, was nur erlaubt ist, wenn man die Richtigkeit der zu erweisenden Gleichung $f(u_1 + Q)f(u_2 - Q) = f(u_1)f(u_2)$ schon voraussetzt. Denn da im zweiten Falle die Gebiete so liegen, dass soeben eine Wechselwirkung der Molecüle stattgefunden haben muss, so kann die Anwesenheit des einen Molecüles in seinem Gebiete nicht als ein von der Anwesenheit des anderen Molecüls in seinem Gebiete unabhängiges Ereigniss aufgefasst werden. Der bekannte erste Maxwell'sche Beweis, welcher als selbstverständlich annimmt, dass f das Product dreier Functionen ist, von denen jede nur die Componente der Geschwindigkeit nach einer der Coordinatenrichtungen enthält, wird zwar von Kirchhoff selbst als „nicht ganz strenge" bezeichnet. Da er jedoch auch in der sonst sonst so ausgezeichneten theoretischen Physik von Voigt wiederkehrt, so bemerke ich nur, dass er von der Voraussetzung, dass die Molecüle zusammenstossen, gar keinen Gebrauch macht. Es würde also ebenso auch beweisen, dass unter Molecülen, die an den Wänden nach dem Reflexionsgesetz reflectirt werden, unter sich aber gar nicht zusammenstossen, das Maxwell'sche Geschwindigkeitsvertheilungsgesetz bestehen müsse, was offenbar falsch ist.

Digitized by Google

14. *Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variabeln Diffusionscoefficienten; von Ludwig Boltzmann.*

(Aus den Sitzungsberichten der math.-phys. Klasse der k. bayer. Akad. der Wissensch. 1894. Bd. 24. Heft 3; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Hr. O. Wiener gab [1]) eine interessante Methode an, den Vorgang der Diffusion zweier Flüssigkeiten in allen Schichten gleichzeitig zu beobachten. Dabei zeigte sich bedeutende Veränderlichkeit des Diffusionscoefficienten. Hr. Wiener zeigt, wie man diesem Umstande bei Berechnung der Versuche durch ein Näherungsverfahren Rechnung tragen kann. Ich habe nun schon vor langer Zeit ein Integral der Diffusionsgleichung für variabeln Diffusionscoefficienten gefunden, welches Hausmaninger [2]) allerdings mit geringem Erfolge zur Berechnung der Versuche Waitz's verwendete. Da dasselbe vielleicht zur Berechnung der Wiener'schen Versuche geeignet sein könnte, erlaube ich mir hier nochmals darauf zurückzukommen.

Zählen wir, wie Hr. Wiener die $+x$ von der ursprünglichen Grenze der übereinandergeschichteten Flüssigkeiten aus vertical nach abwärts, bezeichnen mit n_1, n_2, n die Brechungsindices in der oberen resp. unteren reinen und an irgend einer Stelle der gemischten Flüssigkeit, mit t die seit Beginn der Diffusion verflossene Zeit und nehmen an, dass n die partielle Differentialgleichung:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k \frac{\partial n}{\partial x}\right) \tag{1}$$

erfüllt, wo k eine gegebene Function von n ist, sowie, dass die Diffusion weder Boden noch Niveau der oberen Flüssigkeit in merklicher Weise erreicht hat, so folgt allgemein:

1) O. Wiener, Wied. Ann. 49. p. 105. 1893.
2) Hausmaninger, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 86. p. 1073. 1882.

Digitized by Google

$$(2)\qquad \left\{ n = n_2 - \begin{matrix} (n_2 - n_1) \int_{k}^{\infty} d\lambda \; e^{-\int_0^{\lambda} \frac{\lambda\, d\lambda}{2k}} \\ \sqrt{t} \\ + \int_{-x}^{+x} \frac{d\lambda}{k} \; e^{-\int_0^{\lambda} \frac{\lambda\, d\lambda}{2k}} \end{matrix} \right.$$

Man sieht, dass n und daher auch k nur Function von $x : \sqrt{t}$ ist. Unter den Integralzeichen ist immer der Werth des k für $x : \sqrt{t} = \lambda$ zu verstehen. Ich will mich hier nicht weiter darauf einlassen, wie diese Formel abgeleitet werden kann; dass sie alle Bedingungen der Aufgabe erfüllt, sieht man ohne weiteres. Die Gleichung (2) würde auch richtig sein, wenn k direct als Function von $x : \sqrt{t}$ gegeben wäre; man könnte dann n unmittelbar daraus berechnen. Da aber hier k nicht direct als Function von $x : \sqrt{t}$ gegeben ist, sondern eine zu findende Function von n ist, so kann diese Formel zur Berechnung der Versuche nicht verwendet werden. Man muss vielmehr k aus derselben berechnen. Man findet zunächst, wenn man wieder $\lambda = x : \sqrt{t}$ setzt

$$(3)\qquad -\frac{1}{2}\lambda \frac{dn}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda}\left(k \frac{dn}{d\lambda}\right)$$

und hieraus bei constantem t

$$(4)\qquad k = \frac{1}{2t \frac{dn}{dx}} \int_{x}^{\infty} \frac{dn}{dx} . x . dx .$$

Hr. Wiener findet nun durch das Experiment direct Curven, deren (von einer schrägen Geraden an gezählte Ordinaten z den Werthen von dn/dx multiplicirt mit der Constanten $a\,\delta$ gleich sind, während die Abscissen $y = y_0 + (x/\eta)$ sind. (Vgl. dessen Fig. 13 pag. 123.) Dabei ist η eine experimentell gegebene Constante, y_0 aber der Werth des y für die Stelle, wo die schräge Gerade die ursprüngliche Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten schneidet. Daraus folgt:

$$(5)\qquad k = \frac{\eta}{2tz} \int_{y}^{x} z\,(y - y_0)\, dy$$

Digitized by Google

Wir berechnen nun zu irgend einem x das dazu gehörige y, ziehen die diesem y entsprechende Ordinate z der Diffusionscurve, bezeichen mit f den Flächenraum, der links von der Ordinate z, oben von der schrägen Geraden, unten von der Diffusionscurve begrenzt ist, und mit y_s die Abscisse des Schwerpunktes dieses Flächenraumes. Dann ist:

$$f = \int_y^\infty z\,dy,\quad y_s \cdot f = \int_y^\infty z\,y\,dx,$$

daher ist

$$k = \frac{y^2 f (y_s - y_0)}{2\,t\,z} \tag{6}$$

der Werth des Diffusionscoefficienten für das betreffende x und t. Kann der Anfang der Diffusion nicht genau festgestellt werden, so ist er natürlich als zweite Unbekannte einzuführen, die Gleichung (6) für zwei verschiedene Zeiten aufzustellen, und daraus k und der Zeitanfang zu bestimmen. Die Vermuthung Hrn. Wieners, dass der Diffusionscoefficient besser aus Versuchen mit geringen Concentrationsunterschieden berechnet werden kann, dürfte vollkommen richtig sein. Dagegen kann die obige Formel dienen, um zu controliren, ob für beträchtliche Concentrationsdifferenzen die Gleichung (1) gilt, in welchem Falle für beliebige Zeiten für gleiche Werthe von n also von $n_2 - f\eta$ auch für k derselbe Werth folgen müsste.

Sollte die Gleichung (1) nicht gültig sein, so könnte eine analoge von der Concentration u gelten, sodass

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(x \frac{\partial u}{\partial x}\right)$$

wäre. Wäre dann $u = f(n)$ und setzt man $f'(n) = h$, $hx = k$, so hätte man

$$h \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k \frac{\partial n}{\partial x}\right) \tag{1a}$$

oder

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{k}{h} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{1}{h} \frac{\partial k}{\partial n} \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)^2. \tag{1b}$$

An Stelle der Gleichungen (2), (3), (4) und (5) würde folgen:

Digitized by Google

$$(2a)\qquad n = n_2 - \frac{(n_2 - n_1)\int_0^{\infty} \frac{d\lambda}{k} e^{-\int_0^{\lambda} \frac{\lambda h\, d\lambda}{2k}}}{\int_{-x}^{+x} \frac{d\lambda}{k} e^{-\int_0^{\lambda} \frac{h\lambda\, d\lambda}{2k}}} \qquad \left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right)$$

$$(3a)\qquad -\frac{h\lambda}{2}\frac{dn}{d\lambda} = k\frac{d^2n}{d\lambda^2} + \frac{dk}{dn}\left(\frac{dn}{dy}\right)^2$$

$$(4a)\qquad k = \frac{1}{2t\frac{dn}{dx}}\int_x^{\infty}\frac{dn}{dx}h\,x\,dx = \frac{\eta^2}{2tz}\int_y^{\infty} h\,z\,(y-y_0)\,dy\,.$$

Wäre h als Function von $n = n_2 - \eta f$ bekannt, so müssten also die Ordinaten der Diffusionscurve eine Correction erfahren und es müsste erst von dieser corrigirten Curve der Schwerpunkt gesucht werden.

Man könnte auch bloss voraussetzen, dass n die Gleichung (1a) erfüllt und ohne Rücksicht auf ihre Bedeutung h und k als zwei unbekannte Functionen von n betrachten. Dann müsste man so verfahren. Für eine bestimmte Diffusionscurve ist t constant. Daher folgt aus Gleichung (3a)

$$(7)\qquad \frac{h\,x}{2\,t}\frac{dn}{dx} + k\frac{d^2n}{dx^2} + \frac{dk}{dn}\left(\frac{dn}{dx}\right)^2 = 0$$

also

$$(8)\qquad \frac{x^2}{\alpha\delta}\cdot\frac{1}{h}\frac{dk}{dn} + \frac{1}{\eta}\frac{dx}{dy}\frac{k}{h} + \frac{\eta}{2t}(y-y_0)\,z = 0\,.$$

In dieser Gleichung sind die beiden Grössen $(1/h)(dk/\partial n)$ und k/h also die beiden Coefficienten der Gleichung (1b) als die beiden Unbekannten (unbekannte Functionen von n) zu betrachten. Die übrigen Grössen können, wie Hr. Wiener zeigt, leicht für jede Diffusionscurve berechnet werden. Man muss also in zwei zu verschiedenen Werthen von t gehörigen Diffusionscurven solche Ordinaten (y) suchen, für welche n (also die Flächen f bis zu diesen Ordinaten) gleiche Werthe haben. Diese beiden Stellen der beiden Diffusionscurven liefern zwei Gleichungen für die zu jenem n gehörigen Werthe von $(1/h)\,dk/dn$ und k/h. Wäre auch der Zeitanfang unbekannt, so müsste noch eine dritte Gleichung aus einer dritten Diffusions-

Digitized by Google

curve beigezogen werden. Man kann also so für beliebig viele n die Werthe der beiden Coefficienten der Gleichung (1 b) bestimmen. Natürlich ist dieses Verfahren auch auf den eingangs betrachteten Fall, dass die Gleichung (1) gilt, anwendbar und dürfte auch da dem früher beschriebenen vorzuziehen sein.

Besonders einfach gestalten sich die Verhältnisse natürlich wieder für den Punkt, wo z sein Maximum hat, also $dz/dy = 0$ ist. Für diesen Punkt ist:

$$\frac{1}{h}\frac{dk}{dn} = \frac{\eta(y_0 - y)\alpha\delta}{2zt}. \tag{9}$$

Bezeichnen wir den Maximalwerth des z zu zwei verschiedenen Zeiten t_1 und t_2 mit z_1 und z_2 die dazu gehörigen y mit y_1 und y_2, so ist also, wenn man annimmt, dass sich $(1/h)(dk/dn)$ in der Zeit $t_2 - t_1$ nicht erheblich verändert hat

$$\frac{1}{h}\frac{dk}{dn} = \frac{\eta\alpha\delta}{2(t_2 - t_1)}\left[\frac{y_0 - y_2}{z_2} - \frac{y_0 - y_1}{z_1}\right]. \tag{10}$$

Man könnte nun aus Versuchen mit geringer Concentrationsdifferenz k als Function von n und daraus $dk:dn$ berechnen. Würden diese Werthe mit den für grosse Concentrationsunterschiede nach der letzten Formel (darin $h = 1$ gesetzt) berechneten stimmen, so wäre dies ein Beweis der Gültigkeit der Gleichung (1).

Obwohl die vorliegenden Versuche Hrn. Wiener's zu einer ausführlichen theoretischen Discussion, wie er selbst bemerkt, noch zu ungenau sind, so will ich doch die Formel (9) auf das Diagramm Wiener's Fig. 15 p. 135 anwenden, um überhaupt zu zeigen, wie die numerische Berechnung geschehen kann. Daselbst ist:

$$\eta = \frac{c_1 - a}{c_1} = \frac{575.9}{676.5} = 0.851,\ a = 100.6\,\text{cm},\ \delta = 1.027\,\text{cm}$$

$$t = \frac{4.18}{24}\ \text{Tage},\ y_0 - y = \text{etwa } 4\,\text{mm},\ z = 20\,\text{mm},$$

daher

$$\frac{1}{h}\frac{dk}{dn} = \frac{53\,\text{cm}^2}{\text{Tag}}.$$

Würde die Gleichung (1) gelten, so wäre $h = 1$; obiger Ausdruck wäre also gleich dk/dn. Anderseits findet Hr. Wiener für k zwischen Wasser und 3 proc. Salzsäure den Werth $k_1 = 2.8$, zwischen Wasser und 26 proc. Salzsäure aber

Digitized by Google

$k_2 = 4.2$, daher $k_2 - k_1 = 1.4\,\text{cm}^2$: Tag. Der Unterschied der Brechungsindices zwischen Wasser und der letzten Salzsäure ist $\eta f : a\delta$, wobei f die Fläche zwischen der schiefen Geraden und einer der Curven der Fig. 15 ist. Schätzt man f zu $6\,\text{cm}^2$ (die Figur ist $^1/_2$ linear verkleinert); so wird $\eta f : a\delta = 0.05$. k_1 und k_2 sind die Diffusionscoefficienten beim mittleren Salzsäuregehalt. Es entspricht also k_1 fast reinem Wasser, k_2 aber 13 proc. Salzsäure. Daher entspricht der Aenderung $k_2 - k_1$ des Diffusionscoefficienten etwa die Aenderung $\Delta n = 0.025$ des Brechungsindex; es ist also:

$$\frac{k_2 - k_1}{\Delta n} = 56.$$

Dies stimmt gut mit dem oben für $dk : dn$ gefundenen Werth überein, was aber auch ein Zufall sein kann. Die Ableitung weiterer für die Berechnung nützlicher Formeln wird besser geschehen, wenn neue Beobachtungen vorliegen.

15. *Ueber die Beziehung hochgradiger Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas 59^{III} auf das Lufthermometer zwischen 300 und 500 Grad; von Alfons Mahlke.*

(Mittheilung aus der II. Abth. der Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

Zweck der Arbeit.

In vorliegender Arbeit ist die relative Ausdehnung des Quecksilbers im Jenaer Glase 59^{III} für Temperaturen bis 500° bestimmt worden. Dieselbe wurde in der Absicht unternommen, die Anfertigung von hochgradigen, bis 550° brauchbaren Quecksilberthermometern in der Art zu vereinfachen, dass ihre Scala derjenigen des Lufthermometers in möglichster Annäherung entspricht und unmittelbar aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im genannten Glase abgeleitet werden kann, ohne eine jedesmalige directe Vergleichung mit dem Lufthermometer zu erfordern.

Derartige Quecksilberthermometer, die für Temperaturmessungen erheblich oberhalb des Normalsiedepunktes des Quecksilbers benutzt werden sollen, werden hergestellt, indem der Raum in der Capillare der Instrumente oberhalb des Quecksilbers mit einem Gase unter Druck gefüllt wird. Am einfachsten geschieht dieses mit Hülfe der im Handel käuflichen flüssigen Kohlensäure, welche gleichzeitig das gegen Quecksilber indifferente Gas und den zur Füllung erforderlichen Druck liefert.

Die Scala dieser Thermometer wird, damit dieselbe nicht unter dem Einflusse von hohen Temperaturen leidet, in der Weise ausgeführt, dass in ihre Theilstriche Porzellanfarbe eingebrannt wird. [1]) Das Einbrennen geschieht vor der Füllung der Thermometer. Die Instrumente dürfen hierbei keinen Druck enthalten, um nicht durch diesen Veränderungen zu erleiden, da zur Vornahme dieser Operation das Glas über seine Erweichungstemperatur erhitzt werden muss. Wollte man bei Herstellung der Thermometer ihre Scala durch Vergleichung mit einem Normalinstrumente bestimmen, so wäre

1) D. R. G. M. Nr. 14579 von W. Niehls.

Digitized by Google

eine zweimalige Füllung der Instrumente unter Druck erforderlich. Die Vergleichung in Temperaturen oberhalb des Quecksilbersiedepunktes, und damit die erste der zwei Füllungen, lässt sich vermeiden, wenn die Ausdehnung des Quecksilbers in diesen Temperaturen bekannt ist, da man sich alsdann mit einer Calibrirung und Inhaltsbestimmung der Thermometerröhren begnügen kann.

Ein weiterer Anlass für diese Arbeit fand sich darin, dass dieselbe die Beziehung zwischen dem Luftthermometer und einem genau definirten Quecksilberthermometer festlegte und dadurch die Temperaturscala des ersteren in einfacher Weise reproducirbar machte.

Endlich sollte die Arbeit noch Aufschluss über die Frage liefern, ob ein höherer oder geringerer Druck von wesentlichem Einfluss bei der Herstellung der hochgradigen Quecksilberthermometer sein könne, indem derselbe auf die Ausdehnung des Quecksilbers einwirke.

Geschichtliches.

Die Ausdehnung des Quecksilbers unter Druck ist schon früher zu Temperaturmessungen oberhalb des Normalsiedepunktes des Quecksilbers benutzt worden. So berichtet Person [1]), dass er Thermometer mit vier Atmosphären Druck gefüllt und dieselben bis 450° brauchbar gefunden habe. Bei dem Versuche, Instrumente, die er mit 30 Atmosphären Druck gefüllt hatte, bis 500° zu erhitzen, wurde das zu denselben verwandte Glas weich, sodass der innere Druck die Gefässe aufweitete und andauernde Erniedrigungen im Stande der Thermometer verursachte. Ebenso stellte sich Waterston [2]) für seine Versuche über die Ausdehnung des Wassers in hohen Temperaturen Quecksilberthermometer her, die er bis 400° untersuchte. In neuerer Zeit ist auf Anregung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt [3]) die Fabrikation derartiger Instrumente sehr verbreitet. Durch Herstellung einer neuen schwer schmelzbaren Glasart, des Borosilicatglases Nr. 59^{III}, in dem glastechnischen Laboratorium von Schott & Gen. zu Jena, ist ein Thermometerglas gewonnen, welches eine Er-

1) Person, Compt. rend. **19.** p. 757. 1844.
2) Waterston, Phil. Mag. (4) **26.** p. 116. 1863.
3) Vgl. Wiebe, Zeitschr. f. Instrumentenkunde p. 209. 1890.

Digitized by Google

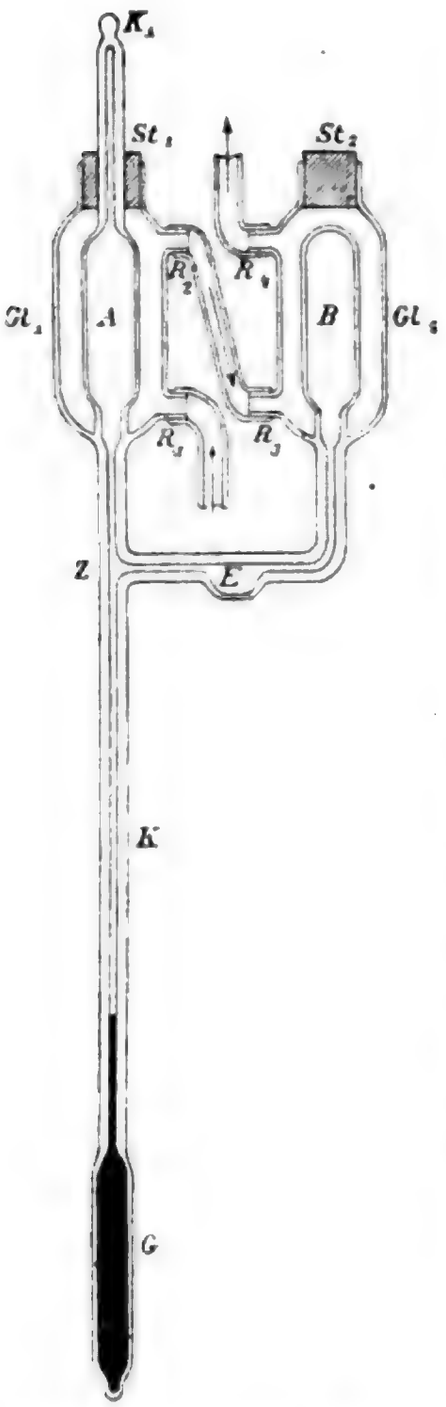
hitzung der aus demselben angefertigten Instrumente bis auf 550° zulässt, sodass dieselben also fast 200° oberhalb des Quecksilbersiedepunktes brauchbar bleiben. Ausser seiner Härte besitzt dieses Glas noch die für seine thermometrische Verwendung sehr vortheilhafte Eigenschaft einer geringen thermischen Nachwirkung. Die Eispunktsdepression der aus demselben gefertigten Thermometer beträgt nach einer Erhitzung auf 100° nur 0,02°. Die Bestandtheile des Jenaer Glases Nr. 59^{III} sind 11 Proc. Na_2O, 5 Proc. Al_2O_3, 12 Proc. B_2O_3, 0,05 Proc. Mn_2O_3 und 71,95 Proc. SiO_2.

Untersuchungen über die Ausdehnung von Flüssigkeiten oberhalb ihres Normalsiedepunktes sind bisher nur in verhältnissmässig geringer Anzahl ausgeführt worden. Ausser der oben erwähnten Arbeit von Waterston sind noch zu nennen die Untersuchungen von Mendelejeff[1]), Drion[2]) und Andrejeff.[3]) Von diesen Forschern sind besonders mit Kohlensäure, Schwefliger Säure, Ammoniak und Stickoxyd Untersuchungen angestellt. Es ergab sich bei all diesen Flüssigkeiten, dass ihre Ausdehnung mit der Temperatur bedeutend zunimmt und sich schliesslich soweit steigert, dass sie in der Nähe des kritischen Punktes die der Gase noch übertrifft. Die bei diesen Beobachtungen befolgte Methode bestand darin, dass die zu untersuchende Flüssigkeit in ein Glasgefäss eingeschlossen wurde, dessen innerer Raum so bemessen war, dass die Flüssigkeit durch ihren eigenen Dampfdruck am Sieden verhindert wurde. Da dieser mit der Temperatur sich erheblich ändert, so wurde die Ausdehnung der Flüssigkeit unter sehr verschiedenen Drucken bestimmt. Von diesem Mangel frei zeigt sich die neuere Arbeit von Amagat[4]), der bei seinen Ausdehnungsbestimmungen den Druck direct gemessen hat. Derselbe hatte die Ausdehnung von Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff und verschiedenen Alkoholen unter Drucken bis zu 3000 Atmosphären untersucht und ausnahmslos gefunden, dass die Ausdehnung von Flüssigkeiten unter allen Drucken mit der Temperatur sich erheblich steigert.

1) Mendelejeff, Zeitschr. Chem. Pharm. p. 33. 1861.
2) Drion, Ann. Chem. Phys. (3) **56.** p. 5.
3) Andrejeff, Ann. Chem. Phys. (3) **56.** p. 317.
4) Amagat, Ann. Chem. Phys. 1893.

Plan der Arbeit.

Für die beabsichtigte Untersuchung der relativen Ausdehnung des Quecksilbers im Jenaer Glase 59^{III} wurden aus dieser Glassorte thermometerähnliche Instrumente hergestellt, die der Hauptsache nach aus Glasgefässen mit angeschmolzenen Capillaren bestanden. Dieselben sollten zunächst so weit mit Quecksilber gefüllt werden, um an der auf der Capillare anzubringenden Scala die Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0 und 100° beobachten zu können. Ausserdem sollten die Instrumente aber eine Vorrichtung besitzen, um nach Belieben Theile von der Quecksilbermasse abtrennen zu können, sodass die Capillare sich nach und nach auch zur Beobachtung der Quecksilberausdehnung zwischen 100 und 200°, 200 und 300° etc. benutzen liess, und es auf diese Weise möglich war, die Ausdehnung in höheren Temperaturen unmittelbar mit derjenigen zwischen 0 und 100° zu vergleichen. Um diesem Zwecke zu genügen, erhielten die Instrumente die auf nebenstehender Abbildung dargestellte Gestalt.



Beschreibung der Instrumente.

Wie aus der Figur zu ersehen, setzt sich das Gefäss *G* der Dilatometer in der Capillare *K* fort, welche auf eine Strecke von 20 cm mit einer Millimetertheilung versehen ist. Oberhalb der Theilung bei *Z* verzweigt sich die Capillare in zwei Arme. Der eine von diesen setzt sich in gerader Richtung fort und erweitert sich zu dem Gefäss *A*, das etwa den vierfachen

Digitized by Google

Rauminhalt von G besitzt und in einer zugeschmolzenen Capillare K_1 endet. Der andere Arm zweigt sich bei Z rechtwinkelig zur Richtung der Capillare K ab, erweitert sich zunächst zu der Erweiterung E und biegt hinter dieser wieder rechtwinkelig nach oben ab, um in dem Gefäss B zu enden, das A an Grösse gleichkommt. Die Gefässe A und B sind noch mit zwei Glocken Gl_1 und Gl_2 umgeben, deren jede ein paar Ansatzröhren R_1 und R_2, R_3 und R_4 besitzt. Durch diese kann man Kühlwasser ein- und austreten lassen, das die Gefässe A und B umspült, um sie auf gleichmässiger Temperatur zu erhalten. Die Glocken sind oben durch zwei Kautschukstopfen verschlossen, durch welche dort der Austritt des Kühlwassers verhindert wird. Die Capillare K_1, in welche das Gefäss A endet, hat den Zweck, die Füllung der Instrumente mit Kohlensäure unter Druck zu ermöglichen.

Die an der oberen Hälfte der Instrumente angebrachte Vorrichtung sollte für das Abtrennen von Quecksilbertheilchen von der im Gefäss befindlichen Masse dienen. Dieses geschah in der Weise, dass das Gefäss unten so weit erhitzt wurde, bis die emporsteigende Quecksilbersäule die Verzweigungsstelle Z verschloss, dann wurde das Gefäss B abgekühlt und durch den alsdann von A aus wirkenden Ueberdruck das Quecksilber von Z bis in die Erweiterung E getrieben. Das auf solche Weise von der übrigen Masse abgetrennte Quecksilber lässt sich durch Umkehrung des beschriebenen Vorganges auch wieder mit derselben vereinigen.

Da die hierbei auszuführenden Operationen der hohen Temperaturen wegen etwas schwierig erschienen, war es rathsam, die Dimensionen der Capillare nicht zu klein zu wählen. Der innere Durchmesser wurde zu $^2/_3$ mm angenommen. Weil aber auf die 20 cm lange Theilung der Capillare etwa 120° fallen sollten, musste das Gefäss einen Rauminhalt von nahezu 4 ccm erhalten. Hierdurch ist die Gestalt der Instrumente etwas unförmlich geworden. Die Länge der Gefässe beträgt 70 mm und ihr äusserer Durchmesser 12 mm. Wegen der grossen Masse Quecksilber ist die Empfindlichkeit der Instrumente gegen Temperaturschwankungen eine verhältnissmässig geringe. Ueberdies machten die grossen Dimensionen die Handhabung der Instrumente zu einer nicht ganz ungefährlichen,

Digitized by Google

da der unter Druck gefüllte Raum der Gefässe *A* und *B* einen Inhalt von etwa 30 ccm besitzt. Nach einiger Uebung erwies sich die Ausführung der gewählten Methode durchaus nicht schwierig, sodass anzunehmen ist, dieselbe lasse sich auch bei geringerem Capillarendurchmesser von $^1/_3$ mm oder noch weniger anwenden. Hierdurch würden die Instrumente voraussichtlich in erheblichem Maasse handlicher und empfindlicher werden.

Herstellung der Instrumente.

Es wurden drei solcher Instrumente geblasen. Dieselben sollten unter verschieden hohem Drucke gefüllt werden, um so den Einfluss des letzteren auf die Ausdehnung des Quecksilbers feststellen zu können. Die Scalen auf den Capillaren wurden nach dem oben erwähnten Verfahren hergestellt, indem Porzellanfarbe in die Theilstriche eingebrannt wurde. Dieselben werden daher bei keiner der in Frage kommenden Temperaturen irgendwie angegriffen. Bevor die Instrumente mit Quecksilber und Kohlensäure gefüllt wurden, wurden ihre Gefässe einer dreissigstündigen Erhitzung auf 530—540° im Luftbade ausgesetzt. Dieses geschah zu dem Zwecke, um die von der Herstellung der Instrumente hervorgerufene thermische Nachwirkung in ihrem Verlaufe zu beschleunigen und so eine spätere Veränderung der Instrumente, einen „Anstieg", zu verhindern. Es zeigte sich späterhin allerdings, dass dieses nicht vollständig gelungen ist, wovon weiter unten ausführlich die Rede sein wird. Nach der Erhitzung wurden die Gefässe so weit mit Quecksilber gefüllt, dass beim Einbetten der Instrumente in Eis die Quecksilberkuppe sich auf das untere Ende der Scala einstellte, und es also möglich war, auf dieser Eis- und Siedepunkt zu bestimmen. Der übrige Raum im Innern der Instrumente wurde luftleer gemacht, um die Calibrirung der Capillaren vornehmen zu können.

Calibrirung.

Die Feststellung der Caliberfehler geschah auf folgende Weise: Auf der von 0—200 mm reichenden Millimetertheilung der Instrumente wurden die Punkte 10 und 190 als Fundamentalpunkte angenommen und die Calibrirung also auf das Intervall 10—190 der Scala als Normalintervall bezogen, so-

dass die Punkte 10 und 190 die Caliberfehler 0 erhielten. Das Normalintervall wurde in drei Theile zerlegt und mittels Quecksilberfäden von 60 und 120 mm Länge zunächst für die Punkte 70 und 130 nach der Neumann-Thiesen'schen[1]) Methode die Caliberfehler bestimmt. Darauf wurden die Theilintervalle wieder in je drei Theile zerlegt und mittels Fäden von 20 und 40 mm Länge für alle Punkte von 20 zu 20 mm die Fehler ermittelt. Endlich wurde die ganze Scala von 0—200 mit einem Faden von 10 mm Länge untersucht.

Die Ablesung der Fadenlängen geschah mit einem Calibrirapparat nach der von Pernet und Marek angegebenen Construction, aus zwei an einer Schiene verschiebbaren Fernrohren bestehend. Derselbe Apparat diente auch zur Untersuchung der Theilung, die sich als durchaus befriedigend erwies. Bei der Calibrirung wurden hunderstel Millimeter geschätzt; die Berechnung derselben auf Tausendstel durchgeführt. Nach der oben angegebenen Methode wurden die Caliberfehler für alle Zehnerpunkte der Scala bestimmt und aus diesen sodann durch graphische Interpolation für alle Millimetertheilstriche ermittelt. In der folgenden Tabelle finden sich für jeden zehnten Theilstrich die Calibercorrectionen in hundertstel Millimeter angegeben für die drei Instrumente, welche mit I, II oder III bezeichnet wurden:

Calibercorrectionen.

bei	von I	II	III	bei	von I	II	III
0	− 9	+ 12	− 12	110	+ 74	− 27	− 19
10	0	0	0	120	+ 66	− 16	− 20
20	+ 13	− 14	0	130	+ 62	− 6	− 21
30	+ 20	− 28	− 1	140	+ 56	+ 4	− 16
40	+ 26	− 40	− 8	150	+ 48	+ 14	− 13
50	+ 31	− 51	− 14	160	+ 39	+ 14	− 9
60	+ 51	− 60	− 20	170	+ 27	+ 9	− 7
70	+ 67	− 59	− 22	180	+ 10	− 1	− 4
80	+ 68	− 58	− 22	190	0	0	0
90	+ 70	− 51	− 20	200	− 33	0	− 7
100	+ 74	− 42	− 21				

Gradwerthbestimmung.

Nach beendigter Calibrirung der Instrumente wurden mit jedem derselben drei Gradwerthbestimmungen vorgenommen.

1) Neumann-Thiesen, Carl's Rep. **15.** p. 285.

Digitized by Google

Die Eispunkte wurden bestimmt, indem die Instrumente in fein geschabtes Eis eingebettet wurden, das mit destillirtem Wasser ausgespült war. Die Siedepunktsbestimmungen wurden in einer Rudberg'schen Siederöhre ausgeführt, in welcher destillirtes Wasser zum Sieden gebracht worden war. Eine Manometervorrichtung gestattete, den Ueberdruck im Innern der Siederöhre zu messen. Bei Hinzufügung dieser Grösse zu dem mit den nöthigen Correctionen versehenen Barometerstande ergab sich aus den nach Broch in den internationalen meteorologischen Tabellen veröffentlichten Angaben die zu dem ermittelten Drucke gehörige Siedetemperatur.

Bei den Ablesungen wurden 5 mm der Quecksilbersäule aus dem Kork, welcher die Siederöhre verschloss, und in welchem die Instrumente befestigt waren, hervorragen gelassen. Die deswegen erforderliche Correction zu dem Stande der Instrumente wurde in dem erfahrungsmässig ermittelten Betrage angebracht. Um nicht alle Ablesungen an den gleichen Scalenstellen machen zu müssen, wurde vor der zweiten Gradwerthbestimmung ein Theil von der Quecksilbermasse in die Erweiterung der Instrumente geschafft. In solcher Weise wurden Eis- und Siedepunkt um ein Stück verschoben. Für die Verminderung der Quecksilbermasse bei der zweiten Gradwerthbestimmung wurde die erforderliche Correction in Rechnung gezogen, um dieselbe mit den übrigen Bestimmungen vergleichbar zu machen. Nachdem vor der dritten Gradwerthbestimmung die abgetrennte Masse dem übrigen Quecksilber wieder hinzugefügt war, erwies sich die Eispunktslage im Vergleich zu der anfänglichen als unverändert. Diese war bei den drei Instrumenten unter Berücksichtigung der Caliberfehler für

I 8,90; II 12,39; III 10,23.

Die Aenderung des Schmelzpunktes des Eises mit dem atmosphärischem Druck ist zu gering, als dass sie für die vorliegenden Untersuchungen in Betracht kommen könnte. Die obigen Werthe geben also den Stand der Instrumente bei 0° an. Die Ablesungen der Siedepunkte waren dagegen erst auf 100° zu reduciren, da die ermittelten Siedetemperaturen 99,93, 99,93 und 99,94° waren. Der bei diesen Temperaturen beobachtete Stand der Instrumente wurde in Bezug auf das

Digitized by Google

Caliber corrigirt, und aus der Differenz gegen den Stand der Nullpunkte ergab sich der Gradwerth der Instrumente. Es wurde gefunden als Werth von 100 Temperaturgraden in mittleren Scalentheilen des Intervalles 10—190

	von	I	II	III
bei der 1.	Bestimmung	152,57	161,47	162,27
„ „ 2.	„	152,70	161,50	162,28
„ „ 3.	„	152,54	161,41	162,17
	Mittel	152,60	161,46	162,21

Füllung mit comprimirter Kohlensäure.

Auf diese Gradwerthbestimmungen folgte die Füllung der Instrumente mit Kohlensäure unter Druck. Dieses geschah nach einem von mir früher beschriebenen Verfahren.[1]) Die Einrichtung entsprach genau der daselbst dargestellten.

Die Instrumente wurden aus einem Kohlensäureballon, wie solche im Handel käuflich zu haben sind, mit Kohlensäure gefüllt. Zwischen dem Ballon und den Instrumenten waren ein mit Hähnen versehener Recipient von ca. 1 l Inhalt, ein Manometer und ein Trockenrohr eingeschaltet. Der Recipient sollte eine Verminderung des Druckes der mit 50 bis 60 Atmosphären Druck aus dem Ballon ausströmenden Kohlensäure ermöglichen, die mittels des Manometers gemessen werden konnte.

Zur Anbringung der zu füllenden Instrumente an den Füllapparat diente ein Rohrstück, in welches seitlich hohle cylindrische Hülsen eingesetzt waren, um in diese die Instrumente mit Siegellack einkitten zu können. Am Ende des Rohrstückes befand sich ein Hahn, durch welchen das comprimirte Gas aus dem Apparat ausströmen konnte.

Um die Instrumente in die Hülsen des Rohrstückes einzusetzen, wurde die Spitze der Capillare K_1 abgebrochen und an die Oeffnung ein kurzes Glasrohr angeschmolzen, das in die Hülsen hineinpasste. Durch Einkitten mit Siegellack wurde dann die Dichtung hergestellt.

Nach dieser Vorbereitung musste, ehe die Füllung vorgenommen werden konnte, zuvor die Luft aus dem Apparat und den Instrumenten entfernt werden. Dieses geschah durch

1) A. Mahlke, Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 402. 1892.

Digitized by Google

wiederholtes Ein- und Auslassen der Kohlensäure in den Apparat unter etwa 10 Atmosphären Druck.

Es wurde nun von den Instrumenten I unter 16 Atmosphären Druck gefüllt, II unter 8 Atmosphären, III unter 24 Atmosphären. Der Verschluss der Instrumente wurde in folgender Weise bewerkstelligt. Vor dem Einkitten in den Apparat waren in dieselben kleine Schellackstückchen hineingethan, welche in den angeschmolzenen Glasröhren über der Oeffnung der Capillare K_1 lagerten. Der Druck wurde nun nach der Entfernung der Luft aus den Instrumenten auf 8 Atmosphären gebracht. Dann wurde bei dem Instrumente II die Stelle, wo die Schellackstückchen lagerten, von aussen schwach erwärmt. Der Schellack schmolz, verschloss die Oeffnung der Capillare K_1 und konnte durch einen geringen Ueberdruck beliebig weit in diese hineingepresst werden. Beim Erkalten verschloss derselbe dann die Instrumente gegen jeden äusseren oder inneren Ueberdruck. Darauf wurde der Druck auf 16 Atmosphären erhöht und dasselbe mit I vorgenommen und schliesslich bei 24 Atmosphären auch mit III. Nachdem die Instrumente aus dem Apparat herausgelöst waren, konnte die Capillare K_1 hinter dem Schellackverschluss zugeschmolzen werden.[1])

Erniedrigung der Eispunkte.

Durch diese Füllung unter Druck mussten die Eispunkte der Instrumente erheblich erniedrigt werden, da erstens durch diesen das Quecksilber comprimirt und zweitens die Gefässe erweitert werden. Die Lage der Eispunkte fand sich jetzt mit Rücksicht auf die Calibercorrectionen

bei	I	II	III
zu	6,44	11,12	6,42

Vor der Füllung fand sich dieselbe

bei	I	II	III
zu	8,90	12,39	10,23

Die Depression des Eispunktes betrug also

bei	I	für 16	Atmosphären	2,46	Scalentheile
„	II	„ 8	„	1,27	„
„	III	„ 24	„	3,81	„

1) Dieses Verfahren ist von Schott (Zeitschr.f. Instrumentenk. p. 330. 1891) zuerst angegeben.

Digitized by Google

Coefficient des inneren Druckes.

Diese Werthe lassen sich leicht in Grade umrechnen vermittels der oben bestimmten Gradwerthe der drei Instrumente. Berechnet man dann hierauf, um wie viel ein Druck von 1 mm Quecksilber den Eispunkt erniedrigen würde, so erhält man den Coefficienten des inneren Druckes für die Instrumente. Derselbe beträgt für

I 0,0001326; II 0,0001295; III 0,0001289.

Diese Zahlen weichen nur unerheblich von den für gewöhnliche Thermometer durchschnittlich geltenden ab. Letztere sind etwas grösser, doch dürfte die Abweichung kaum ein Zehntel betragen. Die nahe Uebereinstimmung dieser drei Werthe untereinander mag sowohl für die gleichmässige Ausführung der Instrumente wie für die richtige Druckbestimmung bei der Füllung zeugen.

Wiederholung der Gradwerthbestimmung.

Durch den im Innern der Instrumente vermöge der Füllung erzeugten Druck waren dieselben in ihren Elementen verändert worden. Das Volumen, welches die Quecksilbermasse einnahm, hatte der Druck verringert. Dagegen hatte derselbe den Rauminhalt des Gefässes vergrössert, und desgleichen, wenn auch in erheblich geringerem Maasse, denjenigen der Capillare. Es war demnach zunächst eine Wiederholung der Gradwerthbestimmungen nöthig. Dieses war auch deswegen erforderlich, weil ausser den schon angeführten Veränderungen der Instrumente eine Veränderung der Ausdehnung des Quecksilbers durch den Druck möglich erscheinen musste, da bei den früheren Gradwerthbestimmungen die Ausdehnung des Quecksilbers im Vacuum beobachtet worden war.

Es wurden mit jedem Instrument je vier Gradwerthbestimmungen vorgenommen. Die Eispunktsbestimmungen wurden dabei wie früher ausgeführt. Bei den Siedepunktsbestimmungen dagegen war Rücksicht auf den Druck in den Gefässen zu nehmen, der bei den früheren Bestimmungen nicht in diesen vorhanden gewesen war. Durch die von der Siederöhre aufsteigende heisse Luft musste die in den Gefässen *A* und *B* eingeschlossene Kohlensäure erwärmt und dadurch

ihr Druck erheblich vermehrt werden, wenn nicht die Kühlvorrichtung der Instrumente in Thätigkeit gesetzt worden wäre. Durch den vermehrten Druck hätte alsdann sowohl eine Standänderung der Instrumente durch vermehrte Erweiterung der Gefässe und grössere Compression des Quecksilbers eintreten müssen, als auch möglicherweise eine Veränderung in der Ausdehnung des Quecksilbers. Dieses alles verhinderte die Kühlvorrichtung.

Durch einen über das untere Ansatzrohr R_1 an der Kühlglocke Gl_1 gezogenen Kautschukschlauch trat das Kühlwasser in den Raum zwischen der Glocke Gl_1 und dem Gefäss A ein und umspülte letzteres. Auf das obere Ansatzrohr R_2 war gleichfalls ein Kautschukschlauch gezogen, dessen anderes Ende das untere Ansatzrohr R_3 der zweiten Kühlglocke Gl_2 umschloss. So musste das Kühlwasser, welches durch R_1 eingetreten war, durch R_2 wieder austretend durch den dieses Ansatzstück umschliessenden Kautschukschlauch in die zweite Kühlglocke Gl_2 eintreten und auch das Gefäss B umspülen, worauf es durch einen auf das Ansatzrohr R_4 gezogenen Kautschukschlauch wieder fortgeleitet wurde.

Bei diesen Siedepunktsbestimmungen wurden immer zwei Instrumente gleichzeitig zur Beobachtung in die Siederöhre gebracht. So wurde denn das Kühlwasser, nachdem es das eine Instrument durchströmt, auch noch in gleicher Weise durch das andere hindurchgeschickt. Eine wesentliche Temperaturerhöhung erfuhr es hierbei nicht. Da wegen des in den Instrumenten herrschenden Druckes ein Abdestilliren des Quecksilbers nicht zu befürchten war, so konnten die Instrumente mit der ganzen Quecksilbersäule in den Dampf eingetaucht werden. Zum Zwecke des Ablesens wurden sie dann schnell um das hierfür erforderliche Stück herausgezogen. Deswegen war bei diesen Beobachtungen keine Correction für den herausragenden Faden nöthig.

Da immer zwei Instrumente gleichzeitig abgelesen wurden, so musste im ganzen sechsmal die Siedetemperatur bestimmt werden. Bei den ersten drei Malen wurde diese zu 99,89, 99,87 nnd 99,87 ermittelt; die letzten drei Male ergaben sämmtlich 100,01. Indem nach diesen Ergebnissen wie früher für die drei Instrumente die Gradwerthe berechnet wurden, fand

Digitized by Google

sich der Werth von 100 Temperaturgraden in Scalentheilen des Normalintervalles 10—190

	bei I	II	III.
nach der 1. Bestimmung zu	152,49	161,65	162,15
„ „ 2. „ „	152,57	161,58	162,19
„ „ 3. „ „	152,58	161,59	162,16
„ „ 4. „ „	152,59	161,56	162,10
Mittel	152,56	161,65	162,15

Ehe eine Vergleichung dieser Werthe mit den früher gefundenen vorgenommen werden kann, muss erwähnt werden, dass während der folgenden Versuche bei den Instrumenten I und II das Gefäss A absprang infolge von Spannungen, die beim Lösen und Wiedereinsetzen des Kautschukstopfens St_1 entstanden, das Quecksilbergefäss dagegen und die Capillare blieben unversehrt. Nachdem diese Gefässe wieder angeblasen waren, wurde I unter 8, II unter 16 Atmosphären Druck mit Kohlensäure gefüllt. Ausser dieser Aenderung des Druckes fand auch eine solche in der Lage der Eispunkte statt, da zum Behufe des Anblasens des Gefässes A das Quecksilber aus den Instrumenten herausgelassen worden war. Nach der Neufüllung derselben fand sich die Eispunktslage

bei I	bei II
zu 0,15,	zu 0,05.

Dieser Aenderungen wegen wurden mit den beiden Instrumenten I und II noch je zwei Gradwerthbestimmungen ausgeführt. An die früher ermittelten wurden dann, um sie mit den letzten vergleichbar zu machen, die erforderlichen Correctionen angebracht. Die Volumenerweiterung des Gefässes durch den Druck konnte aus den oben berechneten Coefficienten des inneren Druckes leicht bestimmt werden. Letztere stellen die Summe der Wirkungen des Druckes hinsichtlich der Gefässerweiterung und hinsichtlich der Quecksilbercompression dar. Die Quecksilbercompression lässt sich aber nach den Beobachtungen von Regnault u. a. berechnen. Nach Abzug des von dieser herrührenden Betrages von den Coefficienten des inneren Druckes erhält man eine Grösse, welche die Volumenveränderung darstellt, die durch den Druck von 1 mm Quecksilber hervorgebracht wird. Der Inhalt des Gefässes, in Scalentheilen ausgedrückt, ergab sich vermittels der Gradwerthe der Instrumente und der mittleren Ausdehnung

Digitized by Google

des Quecksilbers im Jenaer Glase 59^{III} zwischen 0 und 100°, deren Berechnung weiter unten ausgeführt wird.

Die an die obigen Gradwerthe anzubringende Correction für die Gefässerweiterung betrug selbst bei dem Instrumente III, welches unter 24 Atmosphären Druck gefüllt war, nur wenige hundertstel Scalentheile. Die Erweiterung, welche die Capillaren durch den Druck erfuhren, betrug noch bedeutend weniger, da diese eine nahezu zehnmal so starke Wandung besitzen. So konnte denn die Correction für Erweiterung der Capillaren vernachlässigt werden. Dieses durfte dagegen nicht geschehen mit derjenigen für die Volumenveränderung des Quecksilbers durch den Druck und mit der Massenverminderung desselben, die bei der letzten Füllung der Instrumente I und II eingetreten war.

Werden alle diese Correctionen in der Weise angebracht, dass sämmtliche Gradwerthe sich auf den Zustand der Instrumente bei der letzten Bestimmung beziehen, so beträgt der Werth von 100 Temperaturgraden in Scalentheilen des Normalintervalles 10—190:

	bei I	bei II	bei III
vor der Füllung mit Druck	152,45 (im Vac.)	161,23 (im Vac.)	162,11 (im Vac.
	152,58 „	161,26 „	162,22 „
	152,42 „	161,17 „	162,11 „
nach der 1. Füllung mit Druck	152,41 (16 Atm.)	161,43 (8 Atm.)	162,15 (24 Atm.
	152,49 „	161,36 „	162,19 „
	152,50 „	161,37 „	162,16 „
	152,51 „	161,34 „	162,10 „
nach der 2. Füllung mit Druck	152,36 (8 Atm.)	161,43 (16 Atm.)	
	152,55 „	161,57 „	

Bildet man die Mittelwerthe der einzelnen Gruppen nach den verschiedenen Drucken, so ergiebt sich für I 152,48 im Vacuum, 152,48 bei 16 Atmosphären Druck und 152,46 bei 8 Atmosphären, ebenso für III 162,15 im Vacuum und gleichfalls 162,15 bei 24 Atmosphären. Dagegen bei II 161,22 im Vacuum, 161,38 bei 8 Atmosphären und 161,50 bei 16 Atmosphären.

Aus den Beobachtungen von I und III folgt sich also, dass der Druck die Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0 und 100° nicht in nachweisbarer Weise beeinflusst. Aus denjenigen von II scheint dagegen eine Zunahme der Ausdehnung mit zunehmendem Druck hervorzugehen. Dieser Widerspruch

dürfte wohl auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sein, zumal bei der Weite der Capillaren der Instrumente sehr verschiedene Formen der Kuppenbildung zu beobachten waren. Es scheint hiernach die Annahme gerathen, dass Quecksilber zwischen 0 und 100° in seiner Ausdehnung von Drucken bis zu 24 Atmosphären nicht in merkbarer Weise beeinflusst werde. Demgemäss empfiehlt es sich, von den obigen Werthen das Mittel zu nehmen und als Gradwerth ergiebt sich somit für

I 152,47; II 161,35; III 162,15.

Successives Abtrennen von Quecksilber.

Nach Beendigung der Gradwerthbestimmungen musste für die weiteren Versuche zunächst Quecksilber von der übrigen Masse abgetrennt werden, um ein anderes Temperaturintervall auf der Scala ablesen zu können. Zu diesem Zwecke wurde der Stopfen St_2 bei dem zu behandelnden Instrumente herausgelöst und das untere Gefäss mit der Capillare in ein unten verschlossenes Messingrohr gesteckt, das innen mit Asbest ausgekleidet war. Das Rohr wurde dann erhitzt, bis das in der Capillare emporsteigende Quecksilber die Verzweigungsstelle Z verschloss, worauf mit dem Erhitzen inne gehalten und in die Oeffnung der Glocke Gl_2 kleine Eisstückchen hineingethan wurden, welche das Gefäss B mit der darin befindlichen Kohlensäure abkühlten. Hierdurch wurde der Druck der letzteren vermindert, während derjenige in A sich gleich blieb. Der vom Gefäss A ausgehende Ueberdruck musste also auf die in der Verzweigungsstelle Z befindliche Quecksilbermasse wirken und dieselbe vor sich her nach E zu treiben. Es wurden auf diese Weise Quecksilberfäden von 5 bis 15 mm Länge abgetrennt und durch Wiederholung dieser Operation liess sich leicht jede gewünschte Erniedrigung im Stande der Instrumente erzielen.

War einmal zu viel Quecksilber abgetrennt, so liess sich dieses auch wieder zur übrigen Masse zurückschaffen. Zu dem Zwecke wurden die unteren Ansatzröhren der Kühlglocken R_1 und R_3 durch einen mittels eines Quetschhahnes verschlossenen Kautschukschlauch verbunden und die Glocke Gl_2 mit Eiswasser angefüllt. Darauf wurde das untere Gefäss in der oben beschriebenen Messingröhre erhitzt, bis das Queck-

Digitized by Google

silber die Verzweigungsstelle *Z* erreichte, und das Instrument horizontal gerichtet, sodass sich das Gefäss *B* oberhalb *A* befand. Wurde nun der Quetschhahn zwischen den beiden Ansatzröhren R_1 und R_3 geöffnet, so strömte das Eiswasser aus der Glocke Gl_2 in Gl_1 hinüber und kühlte das Gefäss *A* ab, während sich *B* erwärmte. Dadurch wurde dann das Quecksilber aus *E* nach *Z* hin getrieben.

Verlauf der Beobachtungen.

Zunächst wurde bei allen Instrumenten aus dem Gefässe so viel Quecksilber entfernt, dass die Siedepunkte, welche vorher am oberen Ende der Scala sich befanden, nunmehr am unteren zu liegen kamen. Nachdem sodann genau wie früher die Siedepunktslage bestimmt war, wurde die Lage des Punktes 200 ermittelt, indem die Instrumente mit zwei Normalthermometern im Dampfe von Methylbenzoat verglichen wurden, das in einer Rudberg'schen Siedepunktsröhre mit Rückflusskühler zum Sieden gebracht war und dessen Normalsiedepunkt in der Nähe von 200° liegt. Die Siedepunktsbestimmung sowohl wie die Bestimmung des Punktes 200 wurde noch einmal wiederholt, sodass das Intervall von 100 bis 200° bei jedem Instrument zweimal untersucht wurde.

Das nächste Intervall, welches bestimmt wurde, reichte von 200 bis 290°. Nachdem so viel Quecksilber in die Erweiterung *E* geschafft war, dass der Punkt 200 auf das untere Ende der Scala fiel, wurde dessen Lage wieder durch Vergleichung mit zwei Normalthermometern im Dampfe von Methylbenzoat ermittelt, ebenso die Lage des Punktes 290 durch Vergleichung in einem Salpeterbade. Auch für dieses Intervall wurde jede Bestimmung zweimal ausgeführt und desgleichen für die folgenden. Diese, welche nacheinander untersucht wurden, indem mehr und mehr Quecksilber aus den Gefässen der Instrumente entfernt wurde, erstreckten sich von 290 bis 350°, von 350 bis 400°, von 400 bis 450° und von 450 bis 500°. Bei den drei letzten Intervallen wurde überdies noch ein Punkt in der Mitte derselben bestimmt, also 375, 425 und 475°. Diese Zahlen, sowie die angegebenen Grenzen sind nur angenähert richtig, da eine genaue Innehaltung dieser Werthe unnöthige Schwierigkeiten verursacht haben würde.

Bei all diesen Beobachtungen wurde stets die Kühlvorrichtung der Instrumente in Thätigkeit gesetzt, welche es ermöglichte, die Temperatur der Gefässe *A* und *B* selbst über einem Bade von 500° auf Zimmertemperatur zu erhalten. Das austretende Kühlwasser hatte eine Temperatur von 20 bis 25°, sodass die Instrumente also stets bei den Beobachtungen in ihrem Innern nahezu den gleichen Druck wie bei der Füllung besassen. In diesen höheren Temperaturen von 200° an wurde jedoch immer nur ein Instrument zur Zeit in das Temperaturbad gebracht; die gleichzeitige Behandlung von zweien oder dreien wäre zu schwierig gewesen.

Es gelang auch nicht, alle drei Instrumente unversehrt durch die ganze Reihe der Beobachtungen hindurchzubringen. Beim Herausziehen von III aus dem Temperaturbade von 450° spritzte ein Tropfen Wasser aus dem daran hängenden Schlauche der Kühlvorrichtung an das erhitzte Gefäss, sodass dieses zersprang. Bei I wurde, als dieses Instrument sich im Temperaturbade von 475° befand, der Kolophoniumkitt, mit welchem die Kautschukstopfen gegen die Kühlglocken gedichtet waren, so weich, dass das Kühlwasser oben aus diesen austrat und an der heissen Capillare herablief. Zwar wurde das Instrument aus dem Temperaturbade entfernt, bevor es in Stücke zersprang, doch hatte die Capillare sehr viele Risse bekommen, sodass es nicht rathsam erschien, dieses Instrument noch fernerhin zu Beobachtungen zu verwenden. Einzig das Instrument II überstand die ganze Reihe der Beobachtungen unversehrt, ohne irgendwie Schaden zu nehmen.

Temperaturbäder.

Diese Beobachtungen wurden, soweit sie sich auf Temperaturen über 200° bezogen, in einem Salpeterbade ausgeführt. Der hierbei verwandte Apparat ist in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 1894, p. 73, eingehend beschrieben worden. Derselbe besteht aus einem cylindrischen Gefäss von 30 cm Höhe, mit einem Boden von 29 cm Länge und 13 cm Breite, dessen Ecken abgerundet sind. Dieses Gefäss ist mit einer Mischung von Kali- und Natronsalpeter gefüllt, die bei etwa 220° schmilzt und für Temperaturen bis nahe an 600° ein sehr brauchbares Temperaturbad bildet. Die Flüssigkeit wird

Digitized by Google

durch ein Rührwerk, aus zwei von einem Motor getriebenen Schnecken gebildet, in Circulation versetzt. Die Dimensionen des Apparates und des Rührwerkes sind so bemessen, dass diese Circulation in den verschiedenen Theilen der Flüssigkeit eine möglichst gleichmässige ist, sodass Temperaturdifferenzen in derselben rasch ausgeglichen werden können. Dieses Gefäss mit der Salpetermischung wurde nun nicht unmittelbar von der Wärmequelle aus erhitzt, sondern war von einem grösseren Gefäss umgeben, welches von ihm nach allen Richtungen hin einen Abstand von 3 cm hatte. In dem Boden dieses grösseren Gefässes war eine Oeffnung ausgeschnitten, die nach Belieben durch Verschieben einer Klappe verschlossen oder offen gehalten werden konnte. So war es möglich, die Heizgase von den unter dem Apparat aufgestellten Brennern entweder durch die Oeffnung im Boden des äusseren Gefässes zwischen beiden Gefässen hindurchstreichen zu lassen, wenn die Temperatur im Salpeterbade gesteigert werden sollte, oder bei geschlossener Klappe dieselben aussen um das äussere Gefäss herumzuleiten, wenn es darauf ankam, die Temperatur in der Flüssigkeit constant zu halten. Um im letzteren Falle die Wärme der Heizgase besser für die Erhitzung des Apparates auszunutzen, war über das äussere Gefäss ein Mantel, aus Eisenblech mit Asbest überzogen, herumgehängt. Dieser zwang überdies die Heizgase, nachdem sie an den Wänden des äusseren Gefässes emporgestiegen, durch zwei oben in diesen befindliche Oeffnungen in den Zwischenraum zwischen den Deckeln der beiden Gefässe einzutreten und erst über das eigentliche Bad hinwegstreichend in die äussere Luft auszutreten.

Da durch den Zwischenraum der beiden Gefässe die zu beobachtenden Instrumente hindurchgesteckt werden mussten, so kamen sie in Gefahr, von den Heizgasen unmittelbar berührt zu werden. Um dieses zu verhüten, waren aus den Deckeln der Gefässe kreisrunde Oeffnungen an entsprechenden Stellen herausgeschnitten. In diese wurde ein Messingeinsatz eingefügt, welcher die mittels Hülsen in ihn eingesetzten Instrumente trug. So waren diese vor der unmittelbaren Berührung durch die Heizgase geschützt.

Digitized by Google

Thermometer.

Wie oben schon erwähnt, wurden bei jeder Vergleichung zwei Thermometer verwandt. Bei denjenigen, welche im Dampfe von Methylbenzoat, also beim Punkte 200, vorgenommen wurden, waren dies die Einschlussthermometer Fuess 257 und Fuess 338. Diese Thermometer besitzen Scalen, die nach Fünftelgraden getheilt sind, und von 90 bis 220, bez. 205° reichen. Ausserdem ist ein Nullpunkt mit Hülfstheilung von 5° Länge auf beiden Seiten auf ihnen angebracht. Das Intervall zwischen 0 und 100° ist durch Anbringung einer Erweiterung in der Capillare verkürzt. Durch Calibrirung und Gradwerthbestimmung waren die Elemente dieser Thermometer früher in der Reichsanstalt bestimmt worden. Ausserdem war eine systematische Vergleichung dieser Instrumente untereinander und mit mehreren anderen früher im Oelbade ausgeführt.[1]) Bei der Ablesung der Instrumente wurden etwa 4° des Quecksilberfadens aus dem Kork, mit welchem dieselben in den Deckel der Siederöhre eingesetzt waren, herausragen gelassen. Für dieses Stück des Fadens, sowie für das im Kork befindliche wurde die erfahrungsmässig ermittelte Correction an die Ablesungen angebracht. Desgleichen wurden die Ergebnisse der Eispunktsbestimmungen, welche nach jeder Ablesung mit den Thermometern vorgenommen wurden, berücksichtigt. Ausser den bisher angeführten Correctionen war dann noch die Reduction der Quecksilberthermometer auf das Luftthermometer anzubringen. Dieses geschah nach den Tafeln, die auf Grund von früher in der Reichsanstalt ausgeführten Beobachtungen hergestellt waren.[2]) Die Ablesung der Thermometer wurde auf tausendstel Grade ausgeführt und bei der Berechnung auf Hundertstel abgerundet.

In gleicher Weise wurde bei der Benutzung der Thermometer verfahren, welche bei der Bestimmung des Punktes 290 zur Verwendung kamen. Es waren dieses die Einschlussthermometer Fuess 259 und Fuess 340. Dieselben besitzen Scalen,

1) Vgl. Zeitschr. für Instrumentenkunde p. 208. 1893.

2) Zeitschr. für Instrumentenk. p. 233. 1890; Wiebe, Vergleichung des Luftthermometers mit Quecksilberthermometern in Temperaturen zwischen 100 und 300°.

Digitized by Google

die von 190 bis 320, bez. bis 350° reichen und ausserdem mit einem Null- und einem Siedepunkt versehen sind. Die Intervalle zwischen 0 und 100 und zwischen 100 und 200° sind durch Erweiterungen in der Capillare verkürzt. Die Theilung der Scalen war auf halbe Grade ausgeführt, die Ablesungen der Instrumente konnten somit nur auf hundertstel Grade vorgenommen werden. Auch hinsichtlich der Bestimmung der Correction für den herausragenden Faden wurde bei diesen Thermometern anders verfahren, als bei den bei 200° benutzten. Hiervon wird weiter unten die Rede sein.

Bei den Temperaturen über 300° wurden zur Vergleichung hochgradige Stabthermometer aus dem Jenaer Glase 59^{III} benutzt. Es waren dies zunächst die Thermometer Niehls 76 und Niehls 77. Die Scalen dieser Instrumente, welche nach ganzen Graden getheilt sind, reichen von 250 bis 550°. Ausserdem sind sie mit einem Nullpunkt versehen, oberhalb dessen sich eine Erweiterung in den Capillaren befindet. Die Fehler dieser Instrumente waren im Sommer 1893 durch Vergleichung mit einem Porzellanluftthermometer von mir bestimmt, welche in dem oben beschriebenen Salpeterbade in Temperaturen von 300 bis 500° wiederholt durchgeführt wurde. Bei Vergleichung dieser Thermometer mit den calibrirten Instrumenten Fuess 259 und Fuess 340 in einer Temperatur von 300° hatte sich vollkommene Uebereinstimmung gezeigt, sodass sich also die neue Fortsetzung der Temperaturscala, welche mittels eines Porzellanluftthermometers ausgeführt war, genau an die früher bis 300° ermittelte anschloss. Das Thermometer Niehls 77 erlitt im Laufe der Beobachtungen eine Beschädigung, indem die zugeschmolzene Spitze absprang. An seiner Stelle wurde dann das ihm an Ausführung gleiche Instrument Niehls 81 verwandt, welches vorher durch Vergleichung mit den Instrumenten Niehls 76 und Niehls 77 bestimmt war.

Uebereinstimmung der Thermometer.

Für die Beurtheilung der Gleichmässigkeit der Temperaturbäder und der bei Ablesung der Thermometer erreichten Genauigkeit sollen die folgenden Zusammenstellungen dienen, welche die mit allen Correctionen versehenen gleichzeitigen Angaben

Digitized by Google

der Thermometer enthalten, sowie die Mittel und die Differenzen dieser Werthe:

Es zeigte an als Temperatur des benutzten Bades bei den Vergleichungen von I:

F 257	F 338	Mittel: $\frac{1}{2}(F\,257 + F\,338)$	Differenz: $F\,257 - F\,338$
200,25	200,11	200,18	+ 0,14
199,69	199,62	199,66	+ 0,07
200,77	200,62	200,70	+ 0,13
201,41	201,36	201,39	+ 0,05
F 259	F 340	Mittel: $\frac{1}{2}(F\,259 + F\,340)$	Differenz: $F\,259 - F\,340$
290,71	290,48	290,60	+ 0,23
287,79	287,77	287,78	+ 0,02
292,80	292,79	292,80	+ 0,01
288,70	288,55	288,63	+ 0,15
N 76	N 77	Mittel: $\frac{1}{2}(N\,76 + N\,77)$	Differenz: $N\,76 - N\,77$
350,81	350,54	350,68	+ 0,27
347,24	347,32	347,28	− 0,08
350,26	350,40	350,33	− 0,14
N 76	N 81	Mittel: $\frac{1}{2}(N\,76 + N\,81)$	Differenz: $N\,76 - N\,81$
372,50	372,64	372,57	− 0,14
398,11	398,09	398,10	+ 0,02
348,95	348,99	348,97	− 0,04
372,80	372,76	372,78	+ 0,04
397,47	397,45	397,46	+ 0,02
395,75	395,75	395,75	0,00
421,29	421,57	421,43	− 0,28
451,62	451,32	451,47	+ 0,30
474,21	474,21	474,21	0,00

Bei den Vergleichungen von II ergab in entsprechender Weise:

F 257	F 338	Mittel: $\frac{1}{2}(F\,257 + F\,338)$	Differenz: $F\,257 - F\,338$
199,70	199,62	199,66	+ 0,08
199,61	199,60	199,60	+ 0,02
200,82	200,69	200,75	+ 0,13
202,45	202,58	202,52	− 0,13
F 259	F 340	Mittel: $\frac{1}{2}(F\,259 + F\,340)$	Differenz: $F\,259 - F\,340$
290,55	290,25	290,40	+ 0,30
287,64	287,51	287,58	+ 0,13
289,33	289,43	289,38	− 0,10
390,73	290,60	290,67	+ 0,13

Digitized by Google

N 76	N 77	Mittel: $\frac{1}{2}(N\,76 + N\,77)$	Differenz: $N\,76 - N\,77$
351,96	351,79	351,88	+ 0,17
347,16	347,27	347,22	− 0,11
350,37	350,48	350,43	− 0,11

N 76	N 81	Mittel: $\frac{1}{2}(N\,76 + N\,81)$	Differenz: $N\,76 - N\,81$
373,40	373,20	373,30	+ 0,20
396,85	396,82	396,84	+ 0,03
357,39	357,64	357,52	− 0,25
356,90	356,79	356,85	+ 0,11
373,82	373,69	373,76	+ 0,13
395,77	395,74	395,76	+ 0,03
396,94	397,02	396,98	− 0,08
420,52	420,56	420,54	− 0,04
455,25	455,25	455,25	0,00
395,95	395,93	395,94	+ 0,02
427,33	427,26	427,30	+ 0,07
450,45	450,17	450,31	+ 0,28
461,39	461,63	461,51	− 0,24
479,20	479,19	479,20	+ 0,01
495,97	495,95	495,96	+ 0,02

N 76	N 81	Mittel: $\frac{1}{2}(N\,76 + N\,81)$	Differenz: $N\,76 - N\,81$
449,28	449,41	449,35	− 0,13
464,78	464,80	464,79	− 0,02
494,87	494,90	494,89	− 0,03
456,09	456,01	456,05	+ 0,08
475,33	475,08	475,21	+ 0,25
495,20	494,84	495,02	+ 0,36

Ebenso bei den Vergleichungen von III:

F 251	F 338	Mittel: $\frac{1}{2}(F\,257 + F\,338)$	Differenz: $F\,257 - F\,338$
199,45	199,41	199,43	+ 0,04
199,59	199,66	199,62	− 0,07
201,41	201,33	201,37	+ 0,08
201,80	201,89	201,85	− 0,09

F 259	F 340	Mittel: $\frac{1}{2}(F\,259 + F\,340)$	Differenz: $F\,259 - F\,340$
288,42	288,58	288,50	− 0,16
280,17	290,09	290,13	+ 0,08
282,56	282,52	282,54	+ 0,04
288,64	288,34	288,49	+ 0,30

N 76	N 77	Mittel: $\frac{1}{2}(N\,76 + N\,77)$	Differenz: $N\,76 - N\,78$
354,63	354,47	354,55	+ 0,16
347,03	347,29	347,16	− 0,26
352,07	352,19	352,13	− 0,12

N 76	N 81	Mittel: $\frac{1}{2}(N\,76+N\,81)$	Differenz: $N\,76-N\,81$
375,98	376,00	375,99	− 0,02
397,60	397,59	397,60	+ 0,01
357,58	357,39	357,49	+ 0,19
374,58	374,81	374,70	− 0,23
398,25	398,22	398,24	+ 0,03
397,82	397,86	397,84	− 0,04
426,68	426,41	426,55	+ 0,27
452,15	452,33	452,24	− 0,18

Die Zusammenstellung dieser Werthe zeigt, dass sowohl die Gleichmässigkeit des Temperaturbades wie die Genauigkeit der Ablesungen eine befriedigende gewesen sein muss. Nur an einer einzigen Stelle beträgt die Abweichung zwischen den zwei benutzten Thermometern mehr als drei zehntel Grade, im Mittel etwa ein Zehntel.

Fadenthermometer.

Es sind diese Werthe erhalten nach Anbringung aller erforderlichen Correctionen an die Angaben der Thermometer, die also sämmtlich auf das Luftthermometer reducirt sind. Von diesen Correctionen bedarf noch diejenige für den herausragenden Faden einer Erläuterung. Dieselbe wurde ermittelt nach einem von mir modificirten Vorschlage Guillaume's durch geeignete Hülfsinstrumente, die als „Fadenthermometer" passend bezeichnet werden. Diese Instrumente sind als Thermometer besonderer Art hergestellt, indem an eine weitere Capillare, welche als Gefäss dient, eine engere angeschmolzen ist. Diese engere Capillare ist mit einer Gradtheilung nach Art der gewöhnlichen Thermometer versehen. Von solchen weichen diese Instrumente nur dadurch ab, dass ihr Gefäss fadenförmig in die Länge gezogen erscheint. Werden diese Fadenthermometer neben dem Thermometer, dessen Fadencorrection zu bestimmen ist, so angebracht, dass die Einschnürungsstelle, wo die weitere Capillare in die engere übergeht, sich in gleicher Höhe mit der Quecksilberkuppe des Thermometers befindet, während das untere Ende des fadenförmigen Gefässes in das zu messende Temperaturbad eintaucht, so zeigt das Hülfsinstrument die mittlere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens des Thermometers an, und zwar für eine Länge dieses Fadens, welche der Länge

Digitized by Google

des Gefässes des Hülfsinstrumentes gleichkommt. Ist diese Länge in Graden des Thermometers ausgedrückt $= r$, sind die Angaben des Thermometers und des Hülfsinstrumentes T' und t' und ist α der mittlere Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers in der für die Instrumente benutzten Glasart, so beträgt die Correction für den herausragenden Faden, welche zu T' hinzuzufügen ist:

$$\frac{r\,(T' - t')}{\frac{1}{\alpha} + T' - r}\,.$$ [1])

Derartige Instrumente sind je nach den verwandten Thermometern als Stab- oder als Einschlussthermometer auszuführen. In letzterem Falle schliesst man die zusammengeschmolzenen Capillaren sammt der Scala in ein Umhüllungsrohr ein. Bei der Bestimmung des Punktes 290 wurde von jeder Art ein Fadenthermometer verwandt; für die Thermometer *F* 259 und *F* 340 ein solches in Gestalt von Einschlussthermometern. Das Gefäss dieses Instrumentes, Richter Nr. 2, hatte eine Länge von 94 mm, welcher bei *F* 259 53° und bei *F* 340 47,5° entsprechen. Die mit Hülfe dieses Instrumentes ermittelten Correctionen betrugen fast einen halben Grad. Da die Instrumente I, II und III die Gestalt von Stabthermometern besitzen, so wurde ein Fadenthermometer von entsprechender Gestalt, Niehls 504, bei diesen angewendet. Das Gefäss desselben hatte eine Länge von 68 mm. Die mit diesem Hülfsinstrument ermittelten Correctionen betrugen 0,7 bis 0,8 Scalentheile. Bei den höheren Temperaturen konnte *N* 504 allein verwandt werden, da die Thermometer *N* 76, *N* 77 und *N* 81 gleichfalls in Stabthermometerform ausgeführt sind. Nur für die Temperaturen von 450° an erwies es sich als nöthig, ein anderes Fadenthermometer mit längerem Gefäss (199 mm lang) zu verwenden, Niehls 462; doch konnte *N* 504 für die Instrumente I, II und III weiter benutzt werden. Die Thermometer *N* 76 und *N* 81 mussten ihrer erheblichen Länge wegen um etwa 80° bei Temperaturen von 500° aus dem Apparat für das Salpeterbad herausragen, sodass das 68 mm lange Gefäss von *N* 504 für diese nicht mehr aus-

1) Vgl. Zeitschr. f. Instrumentenk. 1893, p. 58.

reichte. Die an die Thermometer anzubringende Correction stieg deswegen beträchtlich; sie betrug bei 450° gegen 4 und bei 500 gegen 8°. Dagegen stieg dieselbe bei den Instrumenten I, II und III nur wenig über einen Scalentheil. Ausser dieser Correction für den herausragenden Faden musste an den Stand der Instrumente noch die Calibercorrection angebracht werden. Die Correctionen für inneren und äusseren Druck, sowie für Capillarität konnten bei dieser Arbeit vernachlässigt werden.

Ergebniss der Ablesungen.

Bei jedem Punkte wurden die Ablesungen in der Weise vorgenommen, dass zunächst die Fadenthermometer abgelesen wurden und darauf je viermal die beiden Thermometer und das im Temperuturbad befindliche Instrument, indem die Ablesung des letzteren von den beiden Ablesungen der Thermometer eingeschlossen wurde. Zum Schluss wurden noch einmal die Fadenthermometer abgelesen. Bei der Berechnung wurde dann das Mittel der Ablesungen genommen. Auch wurde als Temperatur des Bades das in den obigen Zusammenstellungen berechnete Mittel der Angaben beider Thermometer angenommen.

Da für jeden untersuchten Punkt der Scala zwei solcher Beobachtungsreihen ausgeführt worden sind, die durch Beobachtung anderer Punkte voneinander getrennt waren, so ist hierin ein Mittel zur Controlle der Ablesungen und deren Genauigkeit, sowie der Unveränderlichkeit der Instrumente gegeben. In der folgenden Zusammenstellung sind die correspondirenden Beobachtungsresultate angegeben. Die erste Columne ergiebt die ermittelte Temperatur, die zweite die Ablesung. Darunter befindet sich die Differenz beider Werthe. Die unter der Temperaturdifferenz eingeklammerten Zahlen geben die Werthe an, welche in Graden der Differenz der Ablesungen entsprechen.

		bei I		bei II		bei III	
		Temp.	Abl. mm	Temp.	Abl. mm	Temp.	Abl. mm
für 100° unten	1. Reihe	99,74°	17,09	99,74°	12,99	99,27°	12,03
	2. „	99,27	16,37	99,26	12,02	26	12,20
	Diff.	0,47	0,72	0,48	0,97	0,01	−0,17
		(0,47)		(0,60)		(−0,11)	

Digitized by Google

		bei I		bei II		bei III	
		Temp.	Abl. mm	Temp.	Abl. mm	Temp.	Abl. mm
für 200° oben	1. Reihe	200,18°	168,54	199,66°	172,42	199,43°	172,31
	2. „	199,66	167,61	199,60	172,37	199,62	172,85
	Diff.	0,52	0,93	0,06	0,05	0,19	0,54
		(0,62)		(0,03)		(0,33)	
für 200° unten	1. Reihe	200,70	19,04	200,75	30,07	201,37	10,04
	2. „	201,39	20,17	202,52	32,71	201,85	10,92
	Diff.	0,69	1,13	1,77	2,64	0,48	0,88
		(0,67)		(1,58)		(0,52)	
für 290° oben	1. Reihe	290,60	157,57	289,38	173,91	288,50	151,54
	2. „	287,78	152,83	290,25	174,82	290,13	154,56
	Diff.	2,82	4,74	0,67	0,91	1,63	3,02
		(2,93)		(0,52)		(1,81)	
für 290° unten	1. Reihe	292,80	75,50	287,58	71,07	282,54	69,04
	2. „	288,63	69,11	290,67	75,93	288,49	78,56
	Diff.	4,17	6,39	3,09	4,86	5,95	9,52
		(4,13)		(2,94)		(6,13)	
für 350° oben	1. Reihe	350,68	166,75	351,88	178,22	354,55	189,43
	2. „	347,28	161,70	347,22	170,33	347,16	176,97
	Diff.	3,40	5,05	4,66	7,89	7,39	12,46
		(3,20)		(4,75)		(7,51)	
für 350° unten	1. Reihe	350,33	77,84	357,52	75,80	352,13	73,84
	2. „	348,97	75,89	356,85	74,68	357,49	83,18
	Diff.	1,36	1,95	0,67	1,12	5,36	9,34
		(1,24)		(0,67)		(5,56)	
für 375°	1. Reihe	372,57	112,87	373,30	100,97	375,99	113,80
	2. „	372,78	113,35	373,76	102,65	374,70	111,68
	Diff.	0,21	0,48	0,46	1,68	1,29	2,12
		(0,31)		(1,01)		(1,20)	
für 400° oben	1. Reihe	398,10	153,44	396,84	141,12	397,60	150,58
	2. „	397,46	152,49	395,76	138,94	398,24	150,39
	Diff.	0,64	0,95	1,08	2,18	0,64	−0,19
		(0,59)		(1,28)		(−0,11)	
für 400° unten	1. Reihe	395,75	68,33	396,98	78,18	397,84	70,72
	2. „			395,94	76,40		
	Diff.			1,04	1,78		
				(1,05)			
für 425°	1. Reihe	421,43	108,99	420,54	117,56	426,55	120,32
	2. „			427,30	130,15		
	Diff.			6,76	12,59		
				(7,15)			

Digitized by Google

		bei I		bei II		bei III	
		Temp.	Abl. mm	Temp.	Abl. mm	Temp.	Abl. mm
für 450° oben	1. Reihe	451,47°	159,76	455,25°	179,30	452,24°	165,31
	2. „			450,31	171,20		
	Diff.			4,94 (4,63)	8,10		
für 450° unten	1. Reihe			**461,51**	**107,71**		
	2. „			**449,35**	**88,44**		
	3. „			456,05	101,48		
für 475°	1. Reihe	474,21	199,12	**479,20**	**139,11**		
	2. „			**464,79**	**115,98**		
	3. „			472,76	130,06		
für 500° oben	1. Reihe			**495,96**	**170,44**		
	2. „			494,89	169,52		
	3. „			495,02	170,34		
	Diff.			0,13 (0,46)	0,82		

Eine Uebersicht dieser Zusammenstellung zeigt, dass für die einzelne Ablesung eine mittlere Genauigkeit von $^1/_{10}$ Grad im allgemeinen erreicht ist; nur an zwei Stellen finden sich grössere Abweichungen, die vielleicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sind, zumal der Umstand, dass eine sehr ungleichmässige Kuppenbildung bei den Instrumenten stattfand, störend wirkte.

Anstieg.

Abweichungen von grösserem Betrage zeigen sich noch bei den Beobachtungen von II in Temperaturen über 450° hinaus; diese finden ihren Grund darin, dass das Instrument durch die Erhitzung bis 500° einen Anstieg erfuhr. Dies ist geschehen trotz der dreissigstündigen Erhitzung, welcher das Instrument vor seiner Füllung mit Druck ausgesetzt worden war. Die Thermometer *N* 76, *N* 77 und *N* 81 dagegen haben bei all den vielfachen Erhitzungen auf so hohe Temperaturen keinerlei Anstieg ihrer Eispunkte gezeigt. Dieselben waren allerdings schon vorher, nachdem sie unter Druck gefüllt waren, vielfach bis auf 500° erhitzt.

Die Erscheinung, dass eine Erhitzung von Instrumenten vor ihrer Füllung mit Druck nicht gleichwerthig ist mit einer solchen nach derselben, hat sich auch bei der Fabrikation der hochgradigen Thermometer gezeigt. Werden dieselben vor der Druckfüllung auf Temperaturen bis zu 550° erhitzt

550° erhitzt, so kann ein Anstieg bis zu 10° auftreten. Nach der Füllung unter Druck tritt dann bei genügender Erhitzung noch ein solcher von etwa 3° ein.

Dieser Vorgang lässt sich auf Grund der üblichen Anschauungen über die thermische Nachwirkung leicht erklären. Nimmt man an, dass letztere in den gewöhnlichen elastischen Kräften ihre Ursache habe, so ist die Entstehung der zweiten Nachwirkung als ein allmähliches Einwirken der durch den inneren Druck ausgelösten inneren elastischen Kräfte anzusehen. Eine vollständige Erklärung der Erscheinung wäre aber hiermit noch nicht gegeben; denn der Anstieg beträgt etwa das Doppelte von der durch inneren Druck bewirkten Erniedrigung im Stande der Instrumente.

Hiernach erscheint der von Ferd. Braun[1]) aufgestellte Hypothese der Vorzug zu gebühren, dass nämlich die elastische und somit auch die thermische Nachwirkung ein nicht von den gewöhnlichen elastischen Kräften herrührender Vorgang sei, welcher auf die Drehung der Körpermolecüle zurückgeführt werden müsse. Legt man diese Hypothese zu Grunde, so gelangt man zu folgender Erklärung: Die durch den inneren Druck bewirkte Aufweitung der Gefässe entfernt die Molecüle voneinander und gewährt ihnen dadurch grösseren Spielraum für die Ausführung von Drehungen. Diese Drehungen werden durch Erhitzung ausgelöst und erfolgen unter dem Einfluss der im Glase wirkenden elastischen Kräfte in der Art, dass die Molecüle sich einander nähern können und dadurch eine Verengung der Gefässe eintritt, die grösser ist, als die vorher durch den Druck bewirkte Aufweitung.

Der Anstieg, den das Instrument II erfahren, wurde in seinem vollen Betrage erkennbar, als nach Beendigung der Beobachtungen das abgetrennte Quecksilber wieder mit der übrigen Masse vereinigt wurde. Während der Eispunkt vorher bei 0,05 gelegen hatte, befand sich derselbe jetzt bei 4,86, sodass also ein Anstieg von nahezu 3° eingetreten war. Nach dieser Eispunktsbestimmung wurde noch zweimal der Gradwerth ermittelt. Beide male ergab sich der Werth 161,46, was mit den früheren Beobachtungen in befriedigender Weise übereinstimmt.

1) Ferd. Braun, Pogg. Ann. **159.** p. 337. 1876.

Berechnung der Beobachtungsresultate.

Von den drei Beobachtungsreihen, die mit II in den Temperaturen von 450 bis 500° ausgeführt wurden, konnte des Anstiegs wegen nur die letzte verwandt werden; dass diese brauchbar ist, geht aus der nahen Uebereinstimmung der beiden letzten Bestimmungen bei 500° hervor.

In der unten folgenden Zusammenstellung sind zunächst die Mittel aus je zwei der correspondirenden Beobachtungen gebildet worden. Indem dann die Ablesungen für die unteren Punkte auf der Scala von den oberen abgezogen werden, ergiebt sich, um wieviel Scalentheile sich die Quecksilbermasse in dem betreffenden Temperaturintervall ausgedehnt hat. Um die erhaltenen Werthe miteinander vergleichbar zu machen, ist dann die Ausdehnung für 100° Temperaturdifferenz angegeben und darunter endlich diejenige, welche 10 000 Volumeneinheiten erzeugt haben würde, unter Volumeneinheit einen 1 mm langen Quecksilberfaden des Normalintervalles verstanden.

Um letztere Reduction auszuführen, musste ermittelt werden, wie viele solcher Volumeneinheiten in jedem Instrumente enthalten seien. Dieses geschah mittels der Gradwerthe und der Bestimmung der relativen Ausdehnung des Quecksilbers im Jenaer Glase 59^{III} zwischen 0 und 100°. Nach Thiesen und Scheel[1]) ist der lineare Ausdehnungscoefficient des letzteren für die Temperatur τ:

$$1 + 10^{-6} . 5{,}683\,\tau + 10^{-6} . 0{,}00241\,\tau^2,$$

demnach beträgt für die Volumenausdehnung zwischen 0 und 100° der Coefficient 1,0017783. Nach Broch's Berechnung in den internationalen meteorologischen Tabellen beträgt der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers zwischen 0 und 100° 1,0182161 und somit für die relative Ausdehnung des Quecksilbers im Jenaer Glase 59^{III} zwischen 0 und 100° der Coefficient 1,0164378.

1) Thiesen u. Scheel, Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 293. 1892. Obige Formel enthält noch die Verbesserung für die Correctionen der Mikrometerschraube, welche ich einer persönlichen Mittheilung von Hrn. Dr. Scheel verdanke.

Digitized by Google

Hiernach ergab sich, dass bei einer Temperatur von 0° bis zum Nullpunkte der Scala an Volumeneinheiten vorhanden waren in

I 9275,6; II 9815,6; III 9857,5.

Im Laufe der Beobachtungen verminderten sich die Massen, indem immer mehr Quecksilber abgetrennt wurde. Diese Verminderung liess sich leicht aus der Verschiebung derselben Temperaturpunkte auf der Scala ermitteln. Am Schlusse der Beobachtungen waren an Volumeneinheiten noch vorhanden in

I 8758,1; II 9195,5; III 9299.

Mittels dieser Zahlen liess sich in einfacher Weise die Reduction der Ausdehnungsgrössen auf 10 000 Volumeneinheiten ausführen, wie dieses im Folgenden angegeben ist:

	bei I		bei II		bei III	
		mm		mm		mm
oben	199,92°	168,08	199,63°	172,40	199,53°	172,58
unten	99,51	16,73	99,50	12,51	99,27	12,12
Diff.	100,41	151,35	100,13	159,89	100,26	160,46
	100°:	150,73		159,68		160,04
für V(10000):		164,73		165,13		164,80
oben	289,19	155,20	189,82	174,37	289,32	153,05
unten	201,05	19,61	201,64	31,39	201,61	10,48
Diff.	88,14	135,59	88,18	142,98	87,71	142,57
	100°:	153,83		162,14		162,55
für V(10000):		170,98		170,14		170,19
oben	348,98	164,23	349,55	174,28	350,86	183,20
unten	290,72	72,31	289,13	73,50	285,52	73,43
Diff.	58,26	91,92	60,42	100,78	65,34	109,77
	100°:	157,74		166,83		168,00
für V(10000):		176,93		176,82		177,18
oben	372,68	113,11	372,53	101,18	375,35	112,74
unten	349,65	76,87	357,19	75,24	354,81	78,51
Diff.	23,03	36,24	16,34	26,27	20,54	34,23
	100°:	157,36		162,61		166,65
für V(10000):		178,15		174,27		177,72
oben	397,78	152,97	396,30	140,03	397,92	150,49
unten	372,68	113,11	373,53	101,81	375,35	112,74
Diff.	25,10	39,86	22,77	38,22	22,57	37,75
	100°:	158,81		167,86		167,26
für V(10000):		179,79		179,92		178,37
oben	397,78	152,97	396,30	140,03	397,92	150,49
unten	349,65	76,87	357,19	75,24	354,81	78,51
Diff.	48,13	76,10	39,11	64,79	43,11	71,98
	100°:	158,12		165,66		166,97
für V(10000):		179,02		177,66		178,01

Digitized by Google

	bei I		bei II		bei III	
		mm		mm		mm
oben	421,43°	108,99	423,92°	123,86	426,55°	120,32
unten	395,75	68,33	396,46	77,29	397,84	70,72
Diff.	25,68	40,66	27,46	46,57	28,71	49,60
	100°:	158,33		169,59		172,76
für V(10000):		180,78		182,99		185,77
oben	451,47	159,76	452,78	175,25	452,24	165,31
unten	421,43	108,99	423,92	123,86	426,55	120,32
Diff.	30,04	50,77	28,86	51,39	25,69	44,99
	100°:	168,01		178,07		175,13
für V(10000):		192,98		192,13		188,32
oben	451,47	159,76	452,78	175,25	452,24	165,36
unten	395,75	68,33	396,46	77,29	397,84	70,72
Diff.	55,72	91,43	56,32	97,96	54,40	94,64
	100°:	164,09		173,93		173,88
für V(10000):		187,37		187,67		186,99
oben	474,21	199,12	475,21	135,08		
unten	451,47	159,76	456,05	101,48		
Diff.	22,74	39,36	19,16	33,60		
	100°:	173,09		175,37		
für V(10000):		195,35		190,73		
oben			495,02	170,34		
unten			475,21	135,08		
Diff.			19,81	35,26		
	100°:			177,99		
für V(10000):				193,58		
oben			495,02	170,34		
unten			456,05	101,48		
Diff.			38,97	68,86		
	100°:			176,70		
für V(10000):				192,17		

Es zeigen sich unter den drei Reihen theilweise grössere Abweichungen, aber doch nur bei den aus kleinen Intervallen erhaltenen Resultaten und durchaus nicht in einem Sinne, welcher auf einen Einfluss des Druckes auf die Ausdehnung des Quecksilbers hinwiese. Es empfiehlt sich daher, von den obigen drei Reihen die Mittel zu nehmen. Eine grössere Genauigkeit hätte sich erzielen lassen, wenn es möglich gewesen wäre, grössere Temperaturintervalle auf der Scala der Instrumente abzulesen. Dieses hätte dadurch erreicht werden können, wenn die Capillaren in ihrer Mitte mit einer Erweiterung, die nahezu 100° fasste, versehen worden wären. Bei einer Wiederholung dieser Untersuchung würde eine solche Abänderung der Instrumente empfehlenswerth sein. Nimmt man von obigen drei

Digitized by Google

Reihen das Mittel, so ergiebt sich auf ein Temperaturintervall von 100° reducirt als mittlere scheinbare Ausdehnung von 10 000 Volumeneinheiten Quecksilber im Jenaer Glase 59III:

zwischen	0	und	100°	164,38
„	99,43	„	199,69	164,93
„	201,43	„	289,44	170,44
„	288,39	„	349,80	176,98
„	353,9	„	373,9	176,71
„	373,9	„	397,7	179,36
„	353,9	„	397,7	178,20
„	396,7	„	424,0	183,18
„	424,0	„	452,2	191,14
„	396,7	„	452,2	187,35
„	456,0	„	475,2	193,04
„	475,2	„	495,0	193,58
„	456,0	„	495,0	192,17

Um hieraus die Ausdehnung für eine beliebige Temperatur zu berechnen, wurden zwei Formeln abgeleitet, deren eine aus den Resultaten zwischen 0 und 290 ermittelt wurde.

Es sei die scheinbare Ausdehnung einer Quecksilbermenge V_t, deren Volumen bei 0° V_0 ist, bei der Temperatur t:

$$\frac{1}{V_0} \cdot \frac{d V_t}{d t} = y = a + b t + c t^2,$$

dann ist die mittlere Ausdehnung zwischen den Temperaturen t_0 und t_1:

$$y_k = \frac{1}{t_1 - t_0} \int_{t_0}^{t_1} (a + b t + c t^2)\, d t = a + \frac{b (t_0 + t_1)}{2} + \frac{c (t_0^2 + t_0 t_1 + t_1^2)}{3}.$$

Durch Einsetzen der zwischen 0 und 290° gefundenen Werthe in diese Formel ergab sich:

$$y = 165{,}873 - 0{,}0478\, t + 0{,}000269\, t^2$$

und

$$V_t = V_0 (1 + 10^{-6} . 165{,}873\, t - 10^{-9} . 23{,}9\, t^2 + 10^{-12} . 88{,}97\, t^3),$$

$$\text{also } V_{100} = 1{,}016437\, V_0 \text{ und } V_{200} = 1{,}032931\, V_0.$$

Für die höheren Temperaturen wurde eine viergliedrige Interpolationsformel abgeleitet, der die zwischen 200 und 500° gefundenen Resultate zu Grunde liegen; es wurde gesetzt:

$$\frac{1}{V_0} \cdot \frac{d V_t}{d t} = y = a + b t + c t^2 + d t^3.$$

Digitized by Google

sodass für die mittlere Ausdehnung zwischen zwei Temperaturen t_0 und t_1 sich ergab:

$$y_k = \frac{1}{t_1 - t_0} \int_{t_0}^{t_1} (a + b\,t + c\,t^2 + d\,t^3)\,dt$$
$$= a + \frac{b}{2}(t_0 + t_1) + \frac{c}{3}(t_0^2 + t_0 t_1 + t_1^2)$$
$$+ \frac{d}{4}(t_0^3 + t_0^2 t_1 + t_0 t_1^2 + t_1^3).$$

Zur Berechnung der vier Constanten a, b, c und d standen 11 Gleichungen zur Verfügung, aus denen die vier Grössen nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet wurden. Da die Resultate jedoch nicht völlig gleichwerthig sind, sondern je nach der Grösse des Temperaturintervalles, aus dem sie gewonnen, mit mehr oder minder grosser Genauigkeit erzielt worden sind, so wurden ihm Gewichte, die dieser Grösse proportional waren, gegeben. Auf diese Weise ergab sich:

$$y = 161{,}544 + 10^{-2}.\,25{,}78\,(t - 200) - 10^{-4}.\,14{,}574\,(t - 200)^2 + 10^{-6}.\,3{,}3956\,(t - 200)^3.$$

Das Einsetzen der gefundenen Werthe in die Fehlergleichungen ergab als Fehler, wenn $\varphi_{i.k}$ den Fehler des vom Temperaturintervall zwischen i und k Grad ermittelten Resultates bedeutet:

$$\varphi_{200\text{-}290} = -0{,}52;\ \varphi_{290\text{-}350} = +0{,}16;\ \varphi_{350\text{-}400} = +1{,}05;$$
$$\varphi_{400\text{-}450} = -1{,}37;\ \varphi_{450\text{-}500} = +0{,}48;\ \varphi_{350\text{-}375} = +0{,}73;$$
$$\varphi_{375\text{-}400} = +0{,}39;\ \varphi_{400\text{-}425} = -0{,}06;\ \varphi_{425\text{-}450} = -1{,}23;$$
$$\varphi_{450\text{-}475} = -0{,}04;\ \varphi_{475\text{-}500} = +0{,}44.$$

Aus der obigen Formel für y berechnet sich dann die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers durch die Formel:

$$V_t = V_0.\,10^{-6}.\int_0^t y\,dt = V_{200} + V_0.\,10^{-6}\int_{200}^t y\,dt$$
$$= V_0\,[1{,}032931 + 10^{-6}.\,161{,}544\,(t - 200) + 10^{-8}.\,12{,}89\,(t - 200)^2 + 10^{-10}.\,4{,}858\,(t - 200)^3 + 10^{-12}.\,0{,}8489\,(t - 200)^4].$$

Es ist somit auf die Temperatur des Luftthermometers t

Digitized by Google

bezogen die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers V_t/V_0 und der entsprechende Stand des Quecksilberthermometers Q_t bei gleichmässiger Theilung desselben:

t	$\frac{V_t}{V_0}$	Q_t	t	$\frac{V_t}{V_0}$	Q_t
0	1,000000	0	375	1,063342	385,4
100	1,016437	100	400	1,067868	412,3
200	1,032931	200,4	425	1,072446	440,7
300	1,049974	304,1	450	1,077098	469,1
325	1,054397	330,9	475	1,081857	498,0
350	1,058853	358,1	500	1,086754	527,[illegible]

Aus den auf p. 35 angegebenen Fehlern $\varphi_{i,k}$ ergiebt sich, dass diese Werthe auch für die höchsten der behandelten Temperaturen auf mehr als einen Grad zuverlässig sein dürften.

Die in der letzten Columne unter Q_t aufgeführten Angaben gewähren die Möglichkeit, die aus dem Jenaer Glase 59^{III} hergestellten hochgradigen Thermometer, die gegenwärtig schon eine weite Verbreitung gefunden haben, fundamental in Bezug auf das Lufthermometer zu bestimmen. Die in der zweiten Columne stehenden Werthe stellen die relative Ausdehnung des Quecksilbers im Jenaer Glase 59^{III} dar. Diese Zahlen sind von einem Elemente von zweifelhafter Genauigkeit abhängig, von welchem die Zahlen der letzteren Columne unabhängig sind; es ist dieses die mittlere absolute Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0 und 100°. Den obigen Zahlen ist der von Broch nach Regnault's Beobachtungen berechnete Werth 0,0182161 zu Grunde gelegt. Nach denselben Beobachtungen, welche als die besten der bis jetzt über diesen Gegenstand ausgeführten angesehen werden, hat jedoch Wüllner[1]) den Werth 0,018253 und Levy[2]) den Werth 0,018207 ermittelt. Bei der Abweichung dieser Zahlen von einander scheint es zur Zeit noch nicht angebracht, die obigen Werthe für die relative Ausdehnung des Quecksilbers im Jenaer Glase 59^{III} zur Bestimmung der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers zu benutzen. Auch wäre hierzu eine Kenntniss der

1) Wüllner, Lehrbuch der Physik, 3. 18.
2) Levy, Inaug.-Diss. Halle 1881.

Digitized by Google

Ausdehnung des Glases 59^{III} bis zu Temperaturen von 500° erforderlich. Dieselbe ist von Thiesen und Scheel bis jetzt aber nur auf Grund von Beobachtungen zwischen 0 und 100° ermittelt worden, sodass eine Extrapolation der oben (p. 31) für diese Grösse angeführten Formel bis auf 500° nicht statthaft erscheint und unter diesen Umständen von einer Berechnung der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers bis 500° vorläufig Abstand genommen werden muss.

Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanstalt, Juli 1894.

16. *Ueber die Härte- und Elasticitätsverhältnisse des Glases; von F. Auerbach.*

(Hierzu Taf. IX Fig. 8 u. 9.)

§ 1. Einleitung.

Die Untersuchung, über die im Folgenden berichtet wird, sollte einem doppelten Zwecke dienen. Es sollte erstens gezeigt werden, wie sich die von mir[1]) bekannt gemachte Methode der Elasticitäts- und Härtemessung bei einer Reihe wohldefinirter isotroper Stoffe im Einzelnen und in den Schlussergebnissen gestaltet. Wenn dann als derartige Reihe wohldefinirter isotroper Stoffe eine Anzahl der von dem hiesigen glastechnischen Laboratorium von Schott und Gen. hergestellten und freundlichst zur Verfügung gestellter Gläser gewählt wurde, so geschah dies aus dem zweiten Gesichtspunkte, für diese Gläser, die an sich ein weitgehendes wissenschaftliches und technisches Interesse beanspruchen dürfen und von denen in den letzten Jahren bereits mehrere anderere physikalische Eigenschaften quantitativ untersucht worden sind[2]), die Eindringungsmoduln und die Eindringungsfestigkeiten, d. h. die Härten, festzustellen und eventuell mit den anderen Eigenschaften, sowie mit der chemischen Constitution in Zusammenhang zu bringen. Von meinen früheren Untersuchungen über denselben Gegenstand unterscheidet sich die vorliegende einerseits dadurch, dass die dort klargestellten Fragen hier von vornherein als erledigt betrachtet werden und die Versuche daher nach dieser Richtung hin weniger zahlreich angestellt werden durften, dass aber andererseits erstrebt wurde, diesmal wirklich endgiltige Zahlen zu gewinnen, und

1) F. Auerbach, Gött. Nachr. 6. Dec. 1890; Wied. Ann. **43.** p. 61. 1891; Rep. d. Phys. **27.** p. 321; Smithsonian Inst., Report, p. 207. 1891 (Washington 1893). Zweite Abhdlg.: Wied. Ann. **45.** p. 262. 1892.

2) Die optischen Constanten durch die optische Werkstätte von C. Zeiss in Jena, thermische Ausdehnung von Schott, Zugelasticität, Zug- und Druckfestigkeit sowie thermische Widerstandsfähigkeit von Winkelmann und Schott, Wärmeleitung von Paalhorn, magnetische Drehung von Du Bois u. s. w.

Digitized by Google

demgemäss ein Material erst als durchgeprüft betrachtet wurde, sobald man die Ueberzeugung hatte, dass eine weitere Fortsetzung der Messungen die Fehler- und Zuverlässigkeitsgrenze nicht mehr verschieben würde; ein Ziel, das je nach der Natur des Materials, sowie in Folge besonderer Umstände bald früher bald später erreicht wurde.

Im Ganzen wurden 14 verschiedene Schott'sche Gläser untersucht, die im Folgenden durch die Nummern 1 bis 14 gekennzeichnet sind, und die sich in chemischer Hinsicht in hohem Maasse von einander unterscheiden, indem beispielsweise der Kieselsäuregehalt zwischen 0 und 71 Proc., der Gehalt am Bleioxyd zwischen 0 und 80 Proc. schwankt. Im Ganzen sind folgende 12 Stoffe an der Zusammensetzung der Gläser betheiligt:

SiO_2, B_2O_3, ZnO, PbO, Al_2O_3, BaO,
Na_2O, K_2O, CaO, P_2O_5, As_2O_5, Mn_2O_3.

Das Nähere hierüber findet man bei den einzelnen Gläsern, sowie in der zusammenfassenden Tabelle. Die meisten Gläser sind für optische Zwecke hergestellt, ein weiteres ist das als Jenaer Normalglas bekannte Thermometerglas, wieder ein anderes das erst seit kurzem bekannt gemachte, gegen Temperatureinflüsse besonders widerstandsfähige Geräthglas. Die Mehrzahl der Gläser findet sich auch unter den von Winkelmann und Schott[1]) untersuchten Gläsern.

Die Form, in der die Gläser den Versuchen unterworfen wurden, war die frühere, d. h. es wurden eine planparallele Platte und eine sphärische Linse gegeneinander gepresst. Der Controle halber wurden von jedem Material mindestens zwei Linsen mit verschiedenen Radien benutzt, und zwar in den späteren Fällen meist Linsen, deren Radien zwischen 2 und 5 mm lagen, weil sich gezeigt hat, dass sowohl zu kleine, als auch zu grosse Radien unsichere Ergebnisse liefern. In sämmtlichen Fällen wurde festgestellt, dass man sich auf die Genauigkeit der angegebenen Radien auch wirklich verlassen konnte, was insofern leicht möglich war, als gerade für die benutzten Radienwerthe in der hiesigen optischen Werkstatt

1) Winkelmann und Schott, Wied. Ann. **51**. p. 697 u. 730. 1894.

Digitized by Google

von Zeiss, in der die Linsen geschliffen wurden, erst kürzlich Nachprüfung und erforderlichen Falls Erneuerung der Schleifschalen stattgefunden hatte.

Die Bezeichnungen sind wieder die früheren. Es bedeutet ϱ den Krümmungsradius der Linse, p den Druck, d den Durchmesser der Druckfläche, p_1 den Druck auf die Flächeneinheit, q den Quotienten p/d^3; P, D, P_1, Q sind die entsprechenden Werthe im Momente der Sprungbildung; ferner ist E' der Eindringungsmodul, E der Dehnungsmodul, μ die Elasticitätszahl; endlich bedeutet n die Zahl der für E', N die Zahl der für H benutzten Versuchsreihen, f den wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Zahl, F den des Mittelwerthes aus allen Einzelzahlen; beide Fehlerzahlen wurden stets nach oben abgerundet.

§ 2. Messungen.

Die der Messung zu Grunde liegenden Sätze fanden sich, von gewissen besonderen Erscheinungen s. w. u. abgesehen, auch bei dieser Untersuchung bestätigt: die angenäherte Constanz von q mit wachsendem p, die Constanz von ϱq für verschiedene ϱ (beides entsprechend der Theorie von Hertz) und die Verschiedenheit von P_1 für verschiedene ϱ (entgegen der Theorie von Hertz); auch das in letzterer Hinsicht von mir hinzugefügte Gesetz, dass man den kritischen Druck für die Flächeneinheit mit $\sqrt[3]{\varrho}$ multipliciren müsse, um ein von ϱ unabhängiges Product zu erhalten, bestätigte sich ausnahmslos, d. h. die Werthe von $P_1 \sqrt[3]{\varrho}$ weisen für verschiedene ϱ keine grösseren Differenzen auf, als auch für ein und dasselbe ϱ. Im Uebrigen sind diese Differenzen und ist überhaupt die Uebereinstimmung der erhaltenen Zahlenwerthe für die verschiedenen Gläser ziemlich verschiedenartig, zum Theil mit, zum Theil auch ohne ersichtlichen Grund, stets jedoch so, dass die schliesslichen Mittelwerthe nur Fehler von höchstens 2 Proc. aufweisen. Dabei ist ausdrücklich zu bemerken, dass keine, wenn auch noch so stark abweichende Einzelzahl von der Verwerthung für den Mittelwerth ausgeschlossen wurde, wenn hierfür nicht ein wirklicher Grund vorhanden war (zu grosse Nähe einer alten Sprungstelle, zu grosse Nähe des Randes, Unregelmässigkeiten der Newton'schen Ringe, Zwischenfälle bei

Digitized by Google

der Belastung, erhebliche Unregelmässigkeiten des entstehenden Sprunges, gleichzeitiges Entstehen zweier Sprünge u. s. w.). Zuweilen liess sich eine Reihe wohl zur Ermittelung von E', nicht aber zur Ermittelung von H benutzen, oder umgekehrt; insbesondere wurden für E' solche Reihen nicht benutzt, bei denen nur ein Werth von q bestimmt worden war, bei den übrigen Reihen wurden die dem kritischen Punkt zu nahe liegenden Werthe von q, falls sie von den übrigen abwichen, weggelassen, bei den wenigen Reihen endlich, in denen für grössere Drucke q nicht mehr constant blieb, wurden für E' ausschliesslich die Werthe für kleinere Drucke, für H die letzten Werthe von q benutzt.

Es folgen nun die Zahlen für die einzelnen Gläser. Die Belastungsreihen selbst sind nicht mitgetheilt, sondern nur die Werthe von $[\varrho q]$, aus denen sich E' ergiebt, und die Werthe von H; die Zahlen vor den Einzelwerthen bedeuten die Nummern der Versuchsreihen. Die Mittelwerthe für die einzelnen ϱ-Werthe sollen nur die Uebereinstimmung beleuchten; die Hauptmittel dagegen sind aus allen Einzelwerthen gebildet.

Tabelle I.

Nr. 1. ($69{,}0\,SiO_2$, $16\,K_2O$, $8\,CaO$, $4\,Na_2O$, $2{,}5\,B_2O_3$. $0{,}4\,As_2O_5$, $0{,}1\,Mn_2O_3$); identisch mit Glas II der beiden ersten Abhandlungen. Neue Versuche wurden nicht angestellt, wohl aber die alten mit Benutzung der inzwischen gewonnenen Erfahrungen neu zusammengestellt und berechnet. $n = 24$, $N = 25$.

$[\varrho q]$

$\varrho = 3$	$\varrho = 5$	$\varrho = 10$	$\varrho = 15$	
32. 316	(6. 274) 39. 295	12. 312	34. 305	
33. 313	(9. 276) 40. 318	13. 296	37. 297	
35. 298	(10. 277) 41. 313	14. 303	45. 319	$[\varrho q] = 307{,}0$
36. 314	11. 285 42. 306	15. 319		$E' = 7107$
	19. 288 46. 301	15a. 307		$f = 156$
	20. 328 47. 303	16. 316		$F = 32$
		17. 309		
		44. 306		
310	304	309	307	

H

$\varrho = 3$	$\varrho = 5$	$\varrho = 10$	$\varrho = 15$	
32. 232	3. 217	12. 218	34. 214	$H = 223$
33. 222	4. 215	13. 233	37. 214	$f = 4$
35. 231	5. 214	14. 230	45. 224	$F = 1$
36. 232	11. 212	17. 222	47. 234	
42. 228	20. 231	28a. 219		
	30. 219	38. 220		
	31. 222	44. 229		
	46. 221			
	48. 227			
229	220	224	222	

Die drei ersten Zahlen für ϱq in der Spalte $\varrho = 5$ (Versuche 6, 9, 10) wurden noch nachträglich ausgeschlossen, weil sie kleiner sind als alle übrigen und weil sie noch mit den ersten Versuchen entstammen, welche nach der vorliegenden Methode und mit dem vorliegenden Apparate überhaupt ausgeführt wurden. Gegenüber den in den früheren Abhandlungen mitgetheilten Zahlen ist die nunmehr endgiltige für E um 2 Proc. grösser, die für H um reichlich 1 Proc. kleiner.

Nr. 2. (29,3 SiO_2, 67,5 PbO, 3 K_2O, 0,2 As_2O_5); identisch mit Glas I der beiden ersten Abhandlungen und mit Nr. 33 von Winkelmann und Schott. Neuberechnung der früheren Versuche. $n = 20$, $N = 21$.

$[\varrho q]$

$\varrho = 1$			$\varrho = 4$	$\varrho = 12$	
11. 243	18. 262	25. 243	5. 264	1. 247	$[\varrho q] = 253{,}6$
13. 261	19. 253	26. 266	8. 244	4. 253	$E = 5871$
14. 246	22. 251	27. 266		9. 249	$f = 158$
15. 226	23. 266	29. 266		10. 262	$F = 37$
17. 253	24. 250				
254			254	253	

H

$\varrho = 1$			$\varrho = 4$	$\varrho = 12$	
11. 197	19. 218	24. 200	5. 224	1. 217	$H = 210$
15. 210	20. 217	25. 200	6. 213	2. 200	$f = 9$
17. 215	21. 199	26. 200	7. 206	4. 213	$F = 2$
18. 199	23. 206	29. 223	8. 221	9. 219	
				10. 208	
207			216	211	

Digitized by Google

E ist also endgiltig um 5 Proc. grösser, H um 2 Proc. kleiner als nach der vorläufigen Angabe in den früheren Abhandlungen. Die Unsicherheit und die Schwankungen der Werthe sind bei diesem Glase aus verschiedenen Gründen verhältnissmässig beträchtlich, auf einen dieser Gründe wird noch zurückgekommeu werden.

Nr. 3. (70,25 SiO_2, 10,0 B_2O_3, 10,0 Na_2O, 9,5 K_2O, 0,2 As_2O_5, 0,05 Mn_2O_3); identisch mit Glas III der ersten Abhandlungen. Neuberechnung der früheren Versuche und Hinzufügung einiger neuer, bei denen die alte Linse $\varrho = 4$, aber frisch abgeschliffen, benutzt wurde. $n = 22$, $N = 19$.

$[\varrho q]$

$\varrho = 4$	$\varrho = 12$	$\varrho = 30$	
6. 350 12. 337	1. 324	13. 342 19. 345	$[\varrho q] = 339{,}9$
7. 347 28. 346	2. 330	15. 336 26. 341	$E = 7869$
10. 349 29. 346	3. 330	16. 336 26. 342	$f = 100$
11. 348 35. 338	4. 334	17. 334 27. 337	$F = 22$
		18. 341 27a. 344	
345	330	340	

H

$\varrho = 4$	$\varrho = 12$	$\varrho = 30$	
6. 232 11. 246 31. 237	2. 254	27. 239	$H = 246$
7. 265 12. 238 32. 242	3. 250	27a. 234	$f = 9$
8. 230 28. 233 33. 276	4. 252		$F = 2$
9. 260 29. 262	5. 243		
10. 254 30. 233			
247	250	237	

Von den Werthen für H mussten hier fast sämmtliche, mit Hülfe der Linse $\varrho = 30$ erlangte, unbenutzt bleiben, weil sie, obgleich sehr gute Werthe für E liefernd, H wesentlich zu klein ergaben, und weil es höchst wahrscheinlich ist, dass sich dies aus den enormen Drucken erklärt, welche aufgewandt werden mussten, um den Sprung herbeizuführen, und denen die feineren Einrichtungen des Apparates vielleicht nicht völlig gewachsen waren; es wurden in Folge dessen später niemals mehr Linsen von so schwacher Krümmung benutzt. Der endgültige Werthe für E ist hier reichlich 1 Proc. grösser als der provisorische, derjenige für H sogar um 3 Proc.

Digitized by Google

Nr. 4. ($20\,SiO_2$, $80PbO$); identisch mit Glas IV der zweiten Abhandlung und mit Nr. 20 von Winkelmann und Schott, letzteres Glas entstammt jedoch einer späteren Schmelzung. Neuberechnung der früheren Versuche und Hinzufügung weiterer, theils mit der frisch abgeschliffenen alten Linse $\varrho = 4$, theils mit einer neuen $\varrho = 2$. Die schon in der zweiten Abhandlung besprochenen Eigenheiten des Glases kehrten bei den neuen Versuchen in verstärktem Maasse und in verwickelter Weise wieder, wovon noch die Rede sein wird. Zur Härtemessung war demgemäss nur ein ziemlich kleiner Theil der Versuchsreihen brauchbar. $n = 16$, $N = 10$.

$[\varrho q]$

$\varrho = 1$	$\varrho = 2$	$\varrho = 4$	
4. 217	7. 229 12. 240	1. 242	$[\varrho q] = 241{,}4$
5. 249	8. 235 13. 236	2. 240	$E = 5588$
	9. 247 14. 246	3. 252	$f = 159$
	10. 256 15. 256	6. 240	$F = 42$
		17. 249	
		18. 229	
233	243	242	

H

$\varrho = 1$	$\varrho = 2$	$\varrho = 4$	
4. 170	9. 188	1. 179	$H = 183$
	10. 191	2. 177	$f = 4$
	11. 183	19. 189	$F = 2$
	12. 186	20. 186	
	13. 183		
170	186	183	

Der endgültige Werth von E übertrifft also den vorläufigen um 1 Proc., der von H ist um fast 4 Proc. kleiner.

Nr. 5. (Winkelmann und Schott Nr. 19) $71\,SiO_2$, $14\,B_2O_3$, $10\,Na_2O$, $5\,Al_2O_3$. $n = 13$, $N = 16$.

$[\varrho q]$

$\varrho = 1$		$\varrho = 5$		
7. 334	15. 333	1. 323	19. 305	$[\varrho q] = 328{,}2$
8. 349	16. 339	2. 314	21. 310	$E = 7599$
9. 340	17. 336	3. 345	22. 309	$f = 217$
		4. 330		$F = 63$
339		320		

Digitized by Google

H

$\varrho = 1$		$\varrho = 5$		
7. 263	14. 294	2. 280	6. 281	$H = 274$
10. 274	15. 244	3. 277	22. 250	$f = 13$
11. 286	16. 258	4. 314	23. 252	$F = 4$
12. 268	17. 272	5. 306		
13. 270				
270		280		

Nr. 6. (Winkelmann und Schott Nr. 25). 70,6 SiO_2, 17 Na_2O, 12 ZnO, 0,4 As_2O_5. $n = 8$, $N = 12$.

$[\varrho\, q]$

$\varrho = 1$	$\varrho = 3$	$\varrho = 9$	
9a. 301	4. 312	1. 292	$[\varrho\, q] = 293{,}6$
10. 291	5. 285	2. 286	$E^x = 6796$
11. 306	6. 276		$f = 174$
299	291	289	$F = 61$

H

$\varrho = 1$	$\varrho = 3$	$\varrho = 9$	
10. 282	4. 282	1. 274	$H = 272$
11. 283	6. 290	2. 272	$f = 13$
12. 234	7. 266		$F = 4$
13. 241	8. 298		
14. 260	9. 283		
260	284	273	

Nr. 7. (Winkelmann und Schott Nr. 23). 34,5 SiO_2, 10,1 B_2O_3, 42 BaO, 7,8 ZnO, 5 Al_2O_3, 0,5 As_2O_5. $n = 12$, $N = 12$.

$[\varrho\, q]$

$\varrho = 1$	$\varrho = 3$	$\varrho = 5$	
3. 353	8. 360	1. 353	$[\varrho\, q] = 353{,}8$
4. 339	9. 351	2. 356	$E^x = 8192$
	10. 348	5. 364	$f = 116$
	12. 356	6. 360	$F = 35$
	13. 344	7. 362	
346	352	359	

H

$\varrho = 1$	$\varrho = 3$	$\varrho = 5$	
3. 308	8. 288	1. 318	$H = 316$
4. 312	9. 318	5. 324	$f = 10$
	11. 310	6. 311	$F = 3$
	12. 345	7. 320	
	13. 320		
	14. 320		
310	317	318	

Nr. 8. (Winkelmann und Schott Nr. 22, jedoch andere Schmelzung). 69,1 B_2O_3, 18 Al_2O_3, 8 Na_2O, 4,7 BaO, 0,2 As_2O_5. $n = 10$, $N = 12$.

$[\varrho\, q]$

$\varrho = 1$	$\varrho = 3$	$\varrho = 5$	
3. 214	4. 216 8. 222	1. 219	$[\varrho\, q] = 214{,}9$
	5. 215 10. 208	2. 214	$E = 4975$
	6. 215 12. 216		$f = 63$
	7. 210		$F = 21$
214	215	217	

H

$\varrho = 1$	$\varrho = 3$	$\varrho = 5$	
3. 231	4. 187 9. 216	1. 237	
	5. 199 10. 225	2. 236	$H = 219$
	6. 200 11. 237		$f = 11$
	7. 212 12. 236		$F = 4$
	8. 211		
231	314	237	

Nr. 9. (Winkelmann und Schott Nr. 21). 32,7 SiO_2, 31 B_2O_3, 25 PbO, 7 Al_2O_3, 3 K_2O, 1 Na_2O, 0,3 As_2O_5. $n = 5$, $N = 11$.

$[\varrho\, q]$

$\varrho = 3$	$\varrho = 5$	
5. 244	1. 244	$[\varrho\, q] = 245{,}4$
6. 243	3. 241	$E = 5677$
7. 255		$f = 76$
247	243	$F = 38$

Digitized by Google

H

$\varrho = 3$		$\varrho = 5$	
5. 221	9. 245	1. 252	$H = 244$
6. 239	10. 246	2. 252	$f = 9$
7. 237	11. 267	3. 222	$F = 3$
8. 244		4. 255	
243		245	

Nr. 10. (Winkelmann und Schott Nr. 26). 41 SiO_2, 51,7 PbO, 7 K_2O, 0,2 As_2O_5, 0,1 Mn_2O_3. $n = 9$, $N = 11$.

$[\varrho\, q]$

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 7$	
4. 259	1. 277	10. 244	$[\varrho\, q] = 257{,}2$
6. 256	2. 260	12. 250	$E = 5953$
7. 246	3. 260		$f = 143$
8. 256			$F = 51$
254	266	247	

H

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 7$	
5. 170	1. 176	10. 196	$H = 173$
8. 168	2. 172	11. 177	$f = 6$
9. 169	3. 170	12. 169	$F = 2$
		13. 162	
		14. 174	
169	173	176	

Nr. 11. „Gerätheglas“. Dieses Material weist zahlreiche Schlieren von unregelmässigem Verlaufe auf; auch die benutzte Platte war von ihnen durchsetzt, während die Linsen, wenigstens in der Nähe der Kuppen, davon frei waren. Diejenigen Zahlen, welche aus Versuchen in der Nähe von Schlieren abgeleitet wurden, sind mit einem Sternchen versehen. $n = 8$, $N = 10$ resp. 6 (s. u.).

$[\varrho\, q]$

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	
3. 324	1. 325*	$[\varrho\, q] = 325{,}3$
4. 338*	2. 315*	$E = 7532$
5. 330*	8. 320	$f = 104$
6. 328	9. 320	$F = 37$
7. 328		
330	320	

H

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$		
3. 273	1. 235*		
4. 243*	2. 237*		
5. 231*	8. 267	$H = 254$	$H = 267$
6. 259	9. 273	$f = 12$	$f = 5$
7. 273	10. 258	$F = 3$	$F = 2$
(254) 268	(254) 266		

Wie man sieht, üben die Schlieren auf die Elasticität einen merklichen Einfluss nicht aus, und es konnten daher zur Berechnung von E' sämmtliche Werthe von $\varrho\, q$ benutzt werden. Dagegen zeigt ein Blick auf die Tabelle für H, dass die Härte in der Nähe der Schlieren (Schlieren selbst wurden nicht als Druckstellen gewählt) entschieden kleiner ist als anderwärts; es ist nämlich der Mittelwerth aller mit * versehenen Zahlen 237, der Mittelwerth aller anderen 267, und die grösste jener Zahlen ist noch wesentlich kleiner als die kleinste dieser; vermuthlich ist es sogar kein Zufall, dass die kleinste von allen Zahlen (231) von einem Versuche herrührt, bei welchem die Druckstelle dicht zwischen zwei Schlieren lag. Demgemäss ist von den beiden auf der rechten Seite der Tabelle stehenden Mittelwerthen der aus allen Werthen gebildete, in Klammern eingeschlossene zu verwerfen und der lediglich aus den grossen Zahlen gebildete Mittelwerth 267 als der dem homogenen Material entsprechende wahre Werth anzusehen.

Nr. 12 (W. u. Sch. Nr. 38). „Jenaer Normalglas“ (Thermometerglas). 67,3 SiO_2, 14 Na_2O, 7 CaO, 7 ZnO, 2,5 Al_2O_3, 2 B_2O_3, 0.2 Mn_2O_3. Das Material enthält zahlreiche kleine Bläschen im Innern, deren Nähe jedoch bei Herstellung der Linsen und bei Wahl der Plattendruckstellen vermieden werden konnte. $n = 10$, $N = 18$.

$[\varrho\, q]$

$\varrho = 2$		$\varrho = 5$	
2. 338	7. 339	1. 335	
3. 348	10. 338	11. 335	$[\varrho q] = 336{,}5$
5. 340	20. 332	12. 327	$E' = 7792$
6. 333			$f = 86$
338		332	$F = 29$

Digitized by Google

H

$\varrho = 2$		$\varrho = 5$		
2. 243	8. 274	1. 251	16. 253	$H = 266$
3. 276	10. 280	12. 248	17. 268	$f = 10$
4. 276	20. 285	13. 242	18. 272	$F = 3$
6. 277	21. 280	14. 248	19. 286	
7. 277		15. 258		
274		258		

Einige Beobachtungen, welche absichtlich in der Nähe von Blasen angestellt wurden, schienen zu ergeben, dass hier die Härte eher etwas grösser ist als sonst.

Nr. 13 (W. u. Sch. Nr. 30). 58,7 SiO_2, 33 K_2O, 8 CaO, 0,3 As_2O_5. Die zuerst benutzte Platte lieferte das merkwürdige Resultat, dass die Härtezahlen für die beiden Seiten sehr verschieden ausfallen, während bei den Elasticitätsmoduln irgend eine Differenz nicht ersichtlich wurde. Es wurde deshalb eine zweite Platte hergestellt, und an dieser wiederum auf beiden Seiten Messungen ausgeführt. Im Folgenden sind die Werthe von $\varrho\, q$ für die beiden Platten einzeln, die Werthe von H sogar für die vier Plattenseiten einzeln angegeben: $n = 21 + 3$, $N = 17 + 6 + 3 + 3$.

$[\varrho\, q]$ (erste Platte)

$\varrho = 2$		$\varrho = 5$		
9. 256	14. 253	1. 262	7. 258	$[\varrho\, q] = 260{,}5$
10. 251	15. 260	2. 268	8. 263	$E' = 6031$
11. 254	21. 265	3. 259	18. 262	$f = 113$
12. 285	22. 254	4. 257	19. 255	$F = 25$
13. 264	23. 260	5. 255	20. 258	
		6. 270		
260		261		

$[\varrho\, q]$ (zweite Platte)

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	
27. 268	25. 268	$[\varrho\, q] = 267{,}7$
	26. 267	$E' = 6197$
		$f = 8$
268	267	$F = 6$

Hauptmittel aus beiden Platten: $E' = 6114$.

Digitized by Google

H (erste Platte, erste Seite)

$\varrho = 2$		$\varrho = 5$		
9. 223	13. 229	1. 178	7. 219	$H = 212$
10. 205	21. 214	2. 227	8. 228	$f = 11$
11. 221	22. 216	3. 196	19. 208	$F = 3$
12. 231		4. 193	20. 225	
		5. 178		
		6. 216		
220		207		

H (erste Platte, zweite Seite)

$\varrho = 2$		$\varrho = 5$	
15. 319	23. 272	18. 315	$H = 300$
16. 327	24. 281		$f = 13$
17. 294			$F = 6$
297		315	

H (zweite Platte, erste Seite)

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	
29. 315	25. 310	$H = 310$
30. 306		$f = 3$
310	310	$F = 2$

H (zweite Platte, zweite Seite)

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	
27. 278	26. 287	$H = 289$
28. 303		$f = 7$
290	287	$F = 4$

Die Zusammenstellung ergiebt folgende Mittelwerthe:

Erste Platte, erste Seite 212
„ „ zweite Seite 300
Zweite Platte, erste Seite 310
„ „ zweite Seite 289

Mittel aus allen vier Zahlen: 278,
Mittel aus den drei letzten Zahlen: 300.

Wie man sieht, stimmen die Mittelzahlen für die beiden Seiten der zweiten Platte untereinander und mit der für die zweite Seite der ersten Platte leidlich überein, während die Mittelzahl für die erste Seite der ersten Platte ganz beträchtlich kleiner ist. Der Versuch, der Ursache dieses Verhaltens durch nachträgliche Prüfung des Materials, aus dem die Platten

Digitized by Google

herausgeschnitten waren, auf die Spur zu kommen, führte zu keinem sicheren Ergebniss. Man muss sich also damit begnügen zu sagen, dass im Mittel aus allen Messungen $H = 278$ ist, dass es aber bei Anschluss von Flächen, welche aus unbekanntem Grunde weicher sind, einen etwa 8 Proc. höheren Werth, nämlich $H = 300$ annimmt.

Nr. 14 (W. u. Sch. Nr. 31). 59,5 P_2O_5, 28 BaO, 8 Al_2O_3, 3 B_2O_3, 1,5 As_2O5. $n = 10$, $N = 11$.

$[\varrho q]$

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	
11. 286	1. 299 4. 297	$[\varrho q] = 294{,}2$
12. 294	2. 292 5. 292	$E = 6811$
13. 294	3. 294 7. 300	$f = 58$
14. 294		$F = 20$
292	296	

H

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	
11. 222 14. 215	2. 217 5. 214	$H = 217$
12. 214 15. 217	3. 221 7. 227	$f = 4$
13. 210 16. 217	4. 213	$F = 1$
216	218	

§ 3. Die Härte.

Das im Vorstehenden mitgetheilte Beobachtungsmaterial soll im Folgenden einer Erörterung in den verschiedenen Richtungen unterzogen werden, und es möge zunächst die Härte ins Auge gefasst werden.

Wie man aus der folgenden nach der Härte geordneten Tabelle ersieht, gehen die Härtezahlen von 316 für das härteste Glas bis zu 173 für das weichste hinab. Die Extreme bleiben also hinter dem Verhältnisse 2 : 1 nicht beträchtlich zurück. In der Mohs'schen Härtescale, in der man den verschiedenen Gläsern bisher Härten zwischen 5 und 6 zuzuschreiben pflegte, würde den hier ermittelten Werthen ein grösseres Intervall, etwa $4^1/_2$ bis 7, entsprechen; es ist das verständlich, wenn man erwägt, dass gerade durch die Schott'sche Glasschmelze zahlreiche neue Gläser von extremen Eigenschaften hergestellt

Tabelle II.

Härte der verschiedenen Gläser.

Nr.	Chemische Zusammensetzung [1])											Min.	Max.	H	F
	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	PbO	Al_2O_3	BaO	Na_2O	K_2O	CaO	ZnO	As_2O_5	von H			
7	34,5	10,1	—	—	5,0	42,0	—	—	—	7,8	0,5	288	345	**316**	3
13	58,7	—	—	—	—	—	—	33,0	8,0	—	0,3	272	319	300	4
												178	319	**278**	—
5	71,0	14,0	—	—	5,0	—	10,0	—	—	—	—	244	314	**274**	4
6	70,6	—	—	—	—	—	17,0	—	—	12,0	0,4	234	298	**272**	4
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	258	273	**267**	2
12	67,3	2,0	—	—	2,5	—	14,0	—	7,0	7,0	—	242	286	**266**	3
3	70,3	10,0	—	—	—	—	10,0	9,5	—	—	0,2	232	276	**246**	2
9	32,7	31,0	—	25,0	7,0	—	1,0	3,0	—	—	0,3	221	267	**244**	3
1	69,0	2,5	—	—	—	—	4,0	16,0	8,0	—	0,4	212	234	**223**	1
8	—	69,1	—	—	18,0	4,7	8,0	—	—	—	0,2	187	237	**219**	4
14	—	3,0	59,5	—	8,0	28,0	—	—	—	—	1,5	210	227	**217**	1
2	29,3	—	—	67,5	—	—	—	3,0	—	—	0,2	197	224	**210**	2
4	20,0	—	—	80,0	—	—	—	—	—	—	—	170	191	**183**	2
10	41,0	—	—	51,7	—	—	—	7,0	—	—	0,2	162	196	**173**	2

1) Ausserdem enthält Nr. 10 noch 0,1 und Nr. 12 noch 0,2 Mn_2O_3.

Digitized by Google

worden sind und damit der Bereich dessen, was unter den Begriff Glas fällt, wesentlich erweitert worden ist. Ermittelt man das Verhältniss der extremen Härtezahlen genauer, so findet man 1,83; zum Zwecke der nicht uninteressanten Vergleichung sei angeführt, dass nach Winkelmann und Schott das Verhältniss der extremen Druckfestigkeiten 1,99, das der extremen Zugfestigkeiten 2,41, und das der extremen Elasticitätswerthe 1,68 ist — sämmtlich Zahlen, die man mit Rücksicht auf den Grad von Unsicherheit, die ihnen anhaftet, als nicht sehr verschieden bezeichnen darf.

Will man einen Unterschied zwischen harten und weichen Gläsern machen, was bei dem allmählichen Uebergange natürlich nur einen beschränkten Sinn hat, so kann man die Gläser

7, 13, 5, 6, 11, 12, 3, 9 als hart,
1, 8, 14, 2, 4, 10 als weich

bezeichnen. Zwischen benachbarten Gläsern und selbst zwischen ganzen Gruppen benachbarter Gläser sind aber oft nur minimale Härteunterschiede vorhanden, sodass man sie in Anbetracht der wahrscheinlichen Fehler als nahezu gleich hart bezeichnen muss; so die vier Gläser 5, 6, 11, 12; die beiden Gläser 3 und 9; die vier Gläser 1, 8, 14, 2; endlich, mit Rücksicht auf die extremen Zahlen, wohl auch die beiden weichsten Gläser 4 und 10. Ein anschauliches Bild von den für die verschiedenen Gläser ermittelten extremen und mittleren Härtezahlen gibt die graphische Darstellung (Fig. 8 u. 9, Taf. IX), in welcher für jedes durch die links angegebene Nummer charakterisirte Glas eine Linie verzeichnet ist, deren Endpunkte die Extreme, deren durch ein Kreuz hervorgehobener Punkt den Mittelwerth seiner Härte an der darunter stehenden Scale ablesen lassen.[1])

§ 4. Ritzungsversuche.

Nachdem hiermit für eine Reihe ähnlicher, bestimmt charakterisirter Stoffe Härtewerthe festgestellt waren, erschien es von Interesse, diese Stoffe dem bisher fast ausschliesslich geübten Härteprüfungsverfahren des Ritzens zu unterwerfen und zu sehen, wie sich die beiderseitigen Resultate zueinander

1) Derartige Darstellungen dürften sich für alle starken Schwankungen ausgesetzten Grössen empfehlen.

Digitized by Google

verhalten würden. Da sich bei dem Ritzungsverfahren keine wirklichen Zahlen für die Härte ergeben, konnte man von vornherein nur in Aussicht nehmen zunächst die Reihenfolge der Gläser zu vergleichen und eventuell aus graduellen Unterschieden Schlüsse zu ziehen. Wenn derartige Ritzungsversuche überhaupt einen Werth haben sollen, mussten sie jedenfalls nach wohlerwogenen Gesichtspunkten und möglichst gründlich durchgeführt werden. Es wurde demgemäss folgendes Verfahren eingeschlagen. Von allen 14 Glassorten wurden Brocken hergestellt, welche eine oder mehrere Spitzen besassen, und zwar Spitzen von einem Raumwinkel, der sie nicht zu stumpf und doch auch nicht zu gebrechlich erscheinen liess. Diese Spitzen wurden auf ebene Flächen der Glassorten — es konnten hierfür unbenutzt gebliebene Stellen der zu den Druckversuchen dienenden Platten verwendet werden — aufgesetzt, unter einem geeigneten Neigungswinkel, etwa 60°, und unter starkem Drucke entlang geführt und das Resultat festgestellt; auf diese Weise wurde mit allen möglichen Combinationen zweier verschiedener Glassorten verfahren, im Ganzen wurden also $14 \times 13 = 182$ Versuche, einige von ihnen aber mehrfach, ausgeführt. Diese recht mühselige Arbeit belohnte sich einigermaassen durch die Mannigfaltigkeit der dabei beobachteten Erscheinungen und gewonnenen Erfahrungen.

Zunächst zeigte sich, dass jedes Glas jedes andere ritzt, also auch das weichste das härteste. Selbstverständlich wurde nach dem Ritzen die Platte einer vorsichtigen, aber gründlichen Reinigung unterzogen und insbesondere dafür gesorgt, dass alle, etwa von der Spitze losgetrennten und an die Platte angedrückten Partikeln wieder entfernt wurden, und es ist erklärlich, dass dies in besonderem Maasse dann erforderlich wurde, wenn die Spitze einem weichen, die Platte einem harten Material angehörte. Ferner ist zu bemerken, dass zuweilen eine Ritzung resultatlos verlief, während sich bei Wiederholung des Versuchs herausstellte, dass das negative Ergebniss nur eine Folge des Umstandes war, dass die Spitze nicht richtig „eingegriffen“ hatte. Wenn sich hiernach alle Glassorten gegenseitig ritzen, so folgt, dass man, wenigstens für ähnliche Körper, nicht jeden Körper härter nennen kann, welcher den anderen ritzt, ohne von ihm geritzt zu werden,

Digitized by Google

sondern nur den, welcher einen anderen stärker ritzt, als er von diesem geritzt wird. Es stellte sich also die Aufgabe ein, bei jedem Paare wechselseitiger Ritzungen zu entscheiden, welcher Ritz der stärkere sei. Zu diesem Zwecke wurden die Ritze mikroskopisch beobachtet. Dabei zeigte sich nun des weiteren, dass die Ritze nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschiedenartig waren, und dass man geradezu verschiedene Typen von Ritzen: Querschichten, Quersprünge, Querklüfte, Längssprünge, Längsklüfte, blätterige, muschelige und unregelmässige Sprünge unterscheiden konnte, die aber zuweilen auch nebeneinander vorkommen, und zwischen denen auch Uebergänge stattfinden. Es fand dabei insofern Gesetzmässigkeit statt, als ein und dasselbe Glas nur einen bestimmten oder zuweilen zwei von den obigen Typen nebst ihren Modificationen aufwies, wenn es nacheinander mit den verschiedenen Gläsern geritzt wurde. Die quantitativen Unterschiede andererseits waren ganz kolossal, von der leichtesten, ganz oberflächlichen Streifung bis zur Erzeugung gewaltiger, weit ins Innere dringender Klüfte. Es war auf diese Weise trotz der geschilderten qualitativen Mannichfaltigkeit doch in den meisten Fällen mit Sicherheit möglich, die obige Frage zu beantworten, also zu sagen, welches von zwei Gläsern stärker als das andere geritzt wurde; nur in einigen Fällen blieb es unentschieden, und es mussten daher die beiden Gläser für gleich hart erklärt werden. Immerhin ist zu beachten, dass das Verfahren selbst in der hier gewählten Form noch einigermaassen roh und unsicher ist, und dass man keine vollkommene Garantie dafür besitzt, dass die Resultate einer erneuten Versuchsreihe durchweg mit den hier gewonnenen übereinstimmen würden.

In der folgenden Tabelle III sind die Versuchsergebnisse in der nächstliegenden Weise veranschaulicht. In jedem Felde ist angegeben, ob auf Grund der Ritzversuche das oben verzeichnete Glas härter ($>$), gleich hart ($=$) oder weicher ($<$) als das links verzeichnete Glas ist. Da die Gläser nach der durch die Druckversuche ermittelten Härte geordnet sind, so müssten, wenn beide Methoden dasselbe Ergebniss lieferten, links von der mit lauter $=$ Zeichen angefüllten Diagonalreihe lauter $>$ Zeichen, rechts von ihr lauter $<$ Zeichen stehen.

Digitized by Google

Tabelle III.

	7	13	5	6	11	12	3	9	1	8	14	2	4	10
7	=	<	**>** −42	<	**>** −49	<	<	<	<	<	<	<	<	<
13	>	=	**>** −4	<	**>** −11	**=** −12	<	**=** −34	<	<	<	<	<	<
5	**<** +42	**<** +4	=	**=** −2	**=** −7	<	**=** −28	<	<	<	<	<	<	<
6	>	>	**=** +2	=	**>** −5	**>** −6	**>** −26	<	<	<	<	<	<	<
11	**<** +49	**<** +11	**=** +7	**<** +5	=	**>** −1	**=** −23	<	**=** −44	<	<	<	<	<
12	>	**=** +12	>	**<** +6	**<** +1	=	<	<	<	<	<	<	<	<
3	>	>	**=** +28	**<** +26	**=** +23	>	=	<	<	<	<	<	<	<
9	>	**=** +34	>	>	>	>	>	=	**>** −21	<	<	<	<	<
1	>	>	>	>	**=** +44	>	>	**<** +21	=	<	<	<	<	<
8	>	>	>	>	>	>	>	>	>	=	<	**=** −9	<	<
14	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	=	<	<	<
2	>	>	>	>	>	>	>	>	>	**=** +9	>	=	<	<
4	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	=	**>** −10
10	>	>	>	>	>	−	>	>	>	>	>	>	**<** +10	=

Das ist nun zwar weit überwiegend, aber nicht durchweg der Fall, es finden sich Ausnahmen vor, und diese Ausnahmefälle sind erstens durch fetten Druck verzeichnet, zweitens aber durch Hinzufügung der betreffenden absoluten Härtedifferenz hervorgehoben. Da die Zeichen und Zahlen links und rechts von der Diagonale einander genau entgegengesetzt sind, genügt es die 91 Felder links von der Diagonale zu betrachten. Unter diesen 91 Feldern verhalten sich 73 normal, 18 abnorm, und zwar ist in 8 Fällen das obenstehende Glas in gleichem Grade, in 10 Fällen sogar stärker ritzbar, als das links stehende, während es nach den Druckversuchen härter sein sollte. Scheidet man aus den 18 Fällen diejenigen 7 aus, in welchen die Härtedifferenz kleiner als 10, der Widerspruch zwischen den beiderseitigen Versuchsergebnissen also nicht erheblich ist, so bleiben noch 11 Fälle übrig und zwar drei, wo die Härtedifferenz zwischen 10 und 20, vier, wo sie zwischen 20 und 30, einer, wo sie zwischen 30 und 40 und drei, wo sie zwischen 40 und 50 liegt. Zusammenfassend kann man

Digitized by Google

sagen, dass die Ritzungsmethode, in der angegebenen Form verwerthet, zwar in den meisten Fällen zur Uebereinstimmung oder zu unbedeutenden Abweichungen von der Druckmethode führt, dass aber auch einige Fälle grellen Widerspruchs vorkommen.

Versucht man nunmehr aber die Reihenfolge der Gläser nach der Ritzhärte festzustellen, so sieht man bald ein, dass dies auf Grund der obigen Tabelle nicht möglich ist. Soviel ist allerdings dieser Tabelle zu entnehmen, dass Nr. 4 und nächstdem Nr. 10 am weichsten ist (nach der absoluten Definition sind ebenfalls diese beiden Gläser am weichsten, aber in umgekehrter Folge); ferner dass Nr. 5 am härtesten ist (nach der absoluten Definition steht es erst an dritter Stelle), da es von keinem anderen Glase übertroffen wird, die drei Gläser aber, mit denen es auf gleicher Stufe steht (Nr. 6, 11, 3) anderweitig übertroffen werden; für die zwischenliegenden elf Gläser lässt sich jedoch eine Reihenfolge nicht angeben, einfach aus dem Grunde, weil — offenbar im Zusammenhange mit der auch qualitativen Mannichfaltigkeit der Ritze — der Satz nicht erfüllt ist, dass, wenn $a > b$ und $b > c$, auch $a > c$ ist, und weil dieser Satz bekanntlich die nothwendige Vorbedingung für die Existenz einer Scala ist. Es ist z. B. Nr. 11 > Nr. 7 und Nr. 7 > Nr. 12, trotzdem aber Nr. 11 < Nr. 12. Ferner sind nicht immer zwei Gläser, die mit einem dritten gleich hart sind, untereinander gleich hart, es ist z. B. sowohl Nr. 6 als auch Nr. 11 = Nr. 5, und trotzdem ist Nr. 6 < Nr. 11; und andererseits sind zuweilen zwei Gläser, welche auf verschiedenen Seiten eines dritten liegen, trotzdem unter einander gleich hart, z. B. Nr. 11 < Nr. 13, Nr. 3 > Nr. 13, trotzdem aber Nr. 11 = Nr. 3.

Nachdem dieser nächstliegende Weg, die Ritzungsversuche zu verwerthen, in eine Sackgasse ausgelaufen war, wurde ein anderes Verfahren versucht. Die mikroskopische Untersuchung der Ritze lässt immerhin eine graduelle, wenn auch rohe Abstufung der Ritzungsstärken zu, so dass man zunächst 5 Grade (sehr kräftig, kräftig, mässig, schwach, sehr schwach) und nach gewonnener Erfahrung innerhalb jedes dieser Grade wiederum zwei Abstufungen, im ganzen also 10 Grade unterscheiden konnte. In jedes Feld trägt man dann die Gradzahl ein, die

ausdrückt, wie stark das oben stehende Glas das linksstehende ritzt. Das so erhaltene Bild unterscheidet sich von dem obigen erstens dadurch, dass Zahlen an Stelle der dortigen Zeichen treten und zweitens dadurch, dass die Zahlen nicht die Ueberlegenheit des einen Glases über das andere, sondern seine Fähigkeit, das andere zu ritzen, für sich darstellt; es sind infolgedessen auch die beiden Hälften des Tableaus nicht mit entgegengesetzt gleichen, sondern mit verschiedenen und völlig von einander unabhängigen Zahlen ausgefüllt. Man kann aber aus diesem Bild ein dem obigen Zeichenbild genau entsprechendes Zahlenbild herleiten, indem man die Differenzen je zweier in der rechts-oberen und links-unteren Hälfte sich entsprechender Zahlen bildet. Beide Bilder mögen hier unterdrückt und nur zwei aus ihnen abzuleitende Zahlenreihen mitgetheilt werden, welche einen interessanten Schluss zulassen. Man kann nämlich auf Grund der gedachten Ritzstärken ein Glas in zweierlei Weise charakterisiren, einmal durch seine active Fähigkeit zu ritzen, ein zweitens mal durch seine passive Fähigkeit, geritzt zu werden, also einmal, indem man seine sämmtlichen activen Gradzahlen (Verticalreihe), das andere mal, indem man seine sämmtlichen passiven Gradzahlen (Horizontalreihe) summirt. Man erhält so die folgende Tabelle, in der die erste Spalte die Nummern der Gläser, die zweite die activen Ritzungssummen, die dritte die passiven Ritzungssummen, die vierte bis sechste die Reihenfolge der Gläser nach der absoluten Härte, nach der abnehmenden Fähigkeit zu ritzen und nach der wachsenden Fähigkeit geritzt zu werden, angiebt. Man sieht sofort, dass die Rangzahlen der beiden letzten Spalten wesentlich verschieden sind, dass sich also die Gläser nach ihrer abnehmenden Fähigkeit zu ritzen durchaus nicht ebenso ordnen, wie nach ihrer zunehmenden Fähigkeit geritzt zu werden; und hiernach kann es nicht Wunder nehmen, dass auch die Uebereinstimmung beider Rangordnungen mit der nach der absoluten Härte (Spalte IV) nur eine sehr partielle ist. Denselben Platz in allen drei Reihen, nämlich den 10., 11. und 12. nehmen nur die drei Gläser 8, 14, 2 ein; die Gläser 4 und 10 sind ferner in allen drei Reihen die letzten, jedoch mit dem Unterschiede, dass bei der absoluten Härte und bei der Fähigkeit zu ritzen

Digitized by Google

Nr. 10, bei der Fähigkeit geritzt zu werden dagegen Nr. 4 an letzter Stelle steht; das Glas Nr. 9 nimmt bei der absoluten Härte den achten, in den beiden anderen Reihen den neunten Platz ein, das Glas Nr. 1 beziehungsweise den neunten, achten und siebenten. Insoweit kann man sagen, dass gute oder annähernde Uebereinstimmung besteht. Ein sehr wirres Bild dagegen bietet die Reihenfolge der härtesten Gläser dar; da die Zahlen hier für sich selbst sprechen, sei nur das eine Beispiel angeführt, dass das Glas Nr. 5 nach der Fähigkeit geritzt zu werden an vierter, nach der absoluten Härte an dritter, nach der Fähigkeit zu ritzen an zweiter und in dem obigen Zeichenbilde an erster Stelle steht.

Tabelle IV.

I	II	III	IV	V	VI
7	68	27	1	3	1
13	66	48	2	5	8
5	75	42	3	2	4
6	63	45	4	7	5
11	78	46	5	1	6
12	64	32	6	6	2
3	68	33	7	4	3
9	53	51	8	9	9
1	55	46	9	8	7
8	45	60	10	10	10
14	41	71	11	11	11
2	36	79	12	12	12
4	31	100	13	13	14
10	17	82	14	14	13

Alles in allem genommen gewinnt man aus den Ritzungsversuchen jedenfalls den Eindruck, dass bei ihnen complicirte statische und dynamische Einflüsse eine Rolle spielen, und dass sie nicht geeignet sind, für ein ferneres Studium der Härteeigenschaften der Materie verwerthet zu werden; dass sie nur dann mit einiger Zuverlässigkeit herangezogen werden dürfen, wenn es sich um grobe Unterschiede — etwa um halbe Stufen der Mohs'schen oder um 20 Einheiten der absoluten Scala — handelt, dass aber selbst dann Ausnahmsfälle eintreten können, in denen die aus den Versuchen gezogenen Schlüsse unrichtig sind.

Digitized by Google

§ 5. Härte und Druckfestigkeit.

Da die Härte nach der exacten Definition eine besondere Art von Druckfestigkeit ist, so liegt es nahe, sie mit der auf gewöhnliche Weise ermittelten Druckfestigkeit zu vergleichen, d. h. mit dem Druck auf die Flächeneinheit, bei welchem ein planparalles Stück des betreffenden Materials zwischen ebenen harten Backen zerdrückt wird. Zwischen den beiden Grössen bestehen Unterschiede in mehrfacher Richtung. Zunächst handelt es sich bei der Druckfestigkeit um lauter ebene Flächen, bei der Härte dagegen um sphärische. Zweitens ist das zu untersuchende Material dort zwischen fremde Stoffe eingeschlossen, hier dagegen stösst es in der kritischen Fläche mit seinesgleichen zusammen, eine Abhängigkeit von fremden Materialienflüssen ist also dort möglich, hier ausgeschlossen. Drittens endlich haben sich die Experimentatoren über Druckfestigkeit zu der Frage, was man als „Zerdrücktwerden" zu bezeichnen habe, verschieden gestellt. Was insbesondere die Versuche an Glas betrifft, so hat einerseits v. Kowalski[1]), der leider nur eine Glassorte untersucht hat, den Eintritt des ersten Sprunges als kritischen Moment gewählt, andererseits haben Winkelmann und Schott[2]), deren Material reichhaltig war und mit dem meinigen grossentheils übereinstimmte, den Druck bis zur Zerstäubung der ganzen Glasmasse gesteigert und, wohl hauptsächlich darauf hin, zwei bis dreimal so grosse Werthe wie v. Kowalski erhalten. Wenn hieraus folgt, dass meine eigenen Zahlen eher mit der Kowalski'schen, als mit denen von Winkelmann und Schott vergleichbar sind, so kommt doch hierfür noch eine andere Erwägung in Betracht, die eine absolute Vergleichbarkeit meiner Zahlen, sei es mit den einen oder anderen, illusorisch macht. Meine Versuche haben nämlich ergeben, dass die Eindringungsfestigkeit von der Krümmung der drückenden Linse abhängt, und folglich gelten meine

1) v. Kowalski, Wied. Ann. **36.** p. 307. 1889. Nach neueren, auf anderen Gebieten gewonnen Erfahrungen bedarf die Zahl von v. Kowalski (37 kg pro qmm) wohl noch sehr anderweitiger Bestätigung.

2) Winkelmann und Schott, Wied. Ann. **51.** p. 720. 1894.

Digitized by Google

Härtezahlen in ihrer unmittelbaren Eigenschaft als Festigkeitswerthe nur für den Fall, dass die drückende Linse den Radius 1 hat. Eine ganz analoge Beschränktheit der Bedeutung haftet aber auch den gewöhnlichen Druckfestigkeitszahlen an, insofern man von vornherein annehmen muss, dass sie von den Dimensionen des untersuchten Körpers abhängen. Für die Querdimension ist diese Abhängigkeit von Winkelmann und Schott an einer Glassorte wahrscheinlich gemacht worden, während die Frage nach dem Einflusse der Längsdimension noch gänzlich unberührt zu sein scheint. Wenn also die hier folgende Tabelle Zahlen für das Verhältniss der Härte zur Druckfestigkeit liefert, welche um den Mittelwerth 2,9 herumgravitiren, so hat dies keine tiefere Bedeutung, eben weil die einen Zahlen sich auf Linsen vom Radius 1 mm, die andern auf Würfel von der Seitenlänge 6 mm beziehen. Von diesen Dimensionsverhältnissen unabhängig dagegen ist die der Tabelle zu entnehmende Thatsache, dass jenes Verhältniss nicht für alle Gläser das gleiche ist, sondern zwischen den Grenzwerthen 2,1 und 4,1, also ungefähr ebenso stark wie die Härte- und Druckfestigkeitswerthe selbst, genauer wie 1:1,95 schwankt, und dass auch die Reihenfolge der Gläser eine verschiedene ist, je nachdem man sie nach der Härte oder nach der Druckfestigkeit ordnet. Immerhin entspricht im grossen Ganzen der grösseren Härte auch etwas grössere Druckfestigkeit, letztere beträgt nämlich für die 5 harten Gläser im Mittel 95, für die 5 weichen nur 74.

Tabelle V.

Nr.	H	Dr. F.	$\frac{H}{\text{Dr. F.}}$	Reihenfolge	
				nach H	nach Dr. F.
7	316	84	3,8	1	4
13	278	68	4,1	2	8
5	274	121	2,3	3	1
6	272	98	2,8	4	3
9	244	106	2,3	5	2
8	219	81	2,7	6	6
14	217	75	2,9	7	7
2	210	67	3,1	8	9
4	183	61	3,0	9	10
10	173	84	2,1	10	5

Digitized by Google

Im Anschlusse hieran sei noch das Verhältniss der Härte zu der ebenfalls von Winkelmann und Schott[1]) untersuchten Zugfestigkeit kurz angeführt.

Tabelle VI.

Nr.	7	13	5	6	9	8	14	2	4	10
H	316	278	274	272	244	219	217	210	183	173
Z. F.	7,52	7,82	6,95	8,51	6,12	5,76	7,63	5,32	3,53	5,39
H:Z. F.	42	36	39	32	40	38	29	39	52	32

Das durchschnittliche Verhältniss ist also 38, es schwankt aber zwischen den Grenzwerthen 29 und 52; also wiederum fast wie 1:2, genauer wie 1:1,8.

§ 6. Härte und chemische Zusammensetzung.

Die Tabelle auf p. 15 legt den Gedanken nahe, zu untersuchen, welchen Einfluss auf die Härte der verschiedenen Gläser die in ihnen vorkommenden Bestandtheile ausüben. Eine ähnliche Untersuchung in Bezug auf Zug- und Druckfestigkeit sowie in Bezug auf die Elasticität ist schon von Winkelmann u. Schott durchgeführt worden, und zwar insofern mit einigem Erfolge, als sich zeigte, dass man in den linearen Gleichungen, welche die Zusammensetzung der Gläser ausdrücken, die Coefficienten so bestimmen kann, dass die hiernach berechneten Festigkeitswerthe etc. von den beobachteten nicht allzu stark abweichen; die Abweichungen gehen freilich bei der uns hier am meisten interessirenden Druckfestigkeit in einigen Fällen über 10 Proc. hinaus und bis zu 17 Proc. hinauf, und es scheint auch, dass man, wenn man die Berechnung auf weitere Glassorten ausdehnen wollte, noch grössere Abweichungen zu erwarten habe; immerhin erhält man auf diese Weise einen ungefähren Einblick in die Bedeutung der einzelnen Bestandtheile für die physikalischen Eigenschaften der Gläser, und es ist bekannt, wie wichtige praktische Erfolge Schott auf einem besonderen Gebiete, dem optischen, durch analoge Erwägungen erzielt hat.

1) l. c. p. 712. — Für Glasstäbe, die von Greiner & Friedrichs in Stützerbach bezogen waren, haben v. Kowalski und später Brodmann (Gött. Nachr. 1894, p. 1) etwas grössere Werthe (8,77 resp. 11,90) gefunden.

Digitized by Google

Was nun die Härte betrifft, so lässt sich aus dem bloss betrachtenden Studium der Tabelle ein klarer Einblick nicht gewinnen. Es zeigt dies schon der wichtigste Bestandtheil, SiO_2, insofern durchaus nicht etwa diejenigen Gläser, in denen er am stärksten vertreten ist, am härtesten und diejenigen, in denen er am schwächsten vertreten ist, am weichsten sind; im Gegentheil, die Gläser mit dem grössten SiO_2-Gehalt nehmen mittlere Plätze ein, und der SiO_2-Gehalt der beiden extremsten Gläser, des härtesten und des weichsten, ist nicht erheblich verschieden. Dass der PbO-Gehalt die Gläser weich macht, ist eine so altbekannte Thatsache, dass man sie nicht erst der Tabelle zu entnehmen braucht; aber die letztere zeigt auch hierin kein einfaches Gesetz, indem die beiden PbO-reichsten Gläser von einem ärmeren an Weichheit übertroffen werden. Starker BaO-Gehalt findet sich bei dem härtesten, aber auch bei einem der weichsten Gläser, und ähnlich verhält es sich mit dem Gehalt an K_2O. Kurzum, man muss, um überhaupt eventuell Klarheit zu gewinnen, die Gleichungen der Gläser aufstellen. Da sich hierbei, wenn man As_2O_5 des geringen Antheils halber fortlässt, 14 Gleichungen und 10 unbekannte Grössen gegenüberstehen (die Methode der kleinsten Quadrate würde hier wenig Vortheile bieten), erhält man im Princip für jeden Coefficienten nicht einen, sondern fünf Werthe, freilich Werthe, denen man wegen der Factoren, mit denen die betreffenden Coefficienten in den Gleichungen multiplicirt sind, sehr verschiedenes Gewicht beizulegen hat; da nicht alle Stoffe in allen Gläsern vorkommen, ergeben sich für einige Stoffe mehr, für andere weniger Bestimmungsmöglichkeiten. Um ein Bild von der Gestaltung der Verhältnisse zu geben, seien einige Zahlen angeführt. Für SiO_2 findet man u. a. folgende vier Zahlen:

SiO_2 1. 3,47, 2. 3,21, 3. 3,30, 4. −0,08;

die drei ersten Zahlen stimmen sehr gut überein und ergeben als Mittel 3,32, die letzte Zahl weicht aber völlig ab und beweist damit, dass die Gleichung, aus der sie stammt, nämlich die Gleichung für das Glas Nr. 10, mit den übrigen nicht vereinbar ist. Ebenso findet sich:

B_2O_3 1. 0,73, 2. 0,65, 3. 1,14, 4. 1,10

Digitized by Google

Mittelwerth (mit Abwägung der Einzelzahlen) 0,75. Ein neuer Widerspruch ergiebt sich bei Ermittelung von ZnO:

ZnO 1. 6,9 2. 7,3 3. 13,7;

die beiden ersten Zahlen geben als Mittel 7,1, die letzte weicht stark ab, und somit ist auch die Gleichung für das Glas Nr. 12 mit den anderen unvereinbar. Weitere Widersprüche ergeben sich nicht, vielmehr erhält man folgende Zahlen, deren erste immer die für den Mittelwerth wichtigste ist:

Tabelle VII.

PbO	Al_2O_3	BaO	Na_2O	K_2O	CaO	P_2O_5
1,46	9,9	2,0	– 2,8	4,1	– 5,4	1,32
1,50	9,9	1,9	– 2,2	3,4	– 7,2	
1,32	9,6	1,4	– 3,1	3,3		
	10,7		– 3,0	3,7		

Schliesslich werden die Mittelwerthe nach der Grösse geordnet folgende:

Al_2O_3	ZnO	K_2O	SiO_2	BaO	PbO	P_2O_5	B_2O_3	Na_2O	CaO
10,1	7,1	3,9	3,32	1,95	1,45	1,32	0,75	– 2,65	– 6,3

Es bestätigt sich hiermit die Erwartung, die man schon nach Betrachtung der Tabelle hegen konnte, dass der extremste Einfluss auf die Härte nicht von den beiden Hauptbestandtheilen SiO_2 (nach der harten Seite hin) und PbO (nach der weichen Seite hin) ausgeübt wird, sondern dass jeder dieser beiden Stoffe in dem betreffenden Sinne noch übertroffen wird von einigen in geringeren Mengen in den Gläsern enthaltenen Stoffen. Während bei Winkelmann u. Schott nur positive Zahlen vorkommen, sind hier die beiden letzten Bestandtheile durch negative Zahlen vertreten, wodurch der rein empirische Charakter der Betrachtung grell beleuchtet wird. Von Interesse ist es immerhin hervorzuheben, dass die Zahl für SiO_2 zu einem Härtewerthe für Quarz führt, der mit dem gemessenen annähernd stimmt, und dass die mit der Stellung des Korund's in der Mohs'schen Scala übereinstimmende hohe Ziffer für Al_2O_3 eine absolute Härte des Korunds von etwa 1000 ergeben würde. [1])

1) Versuche, die absolute Härte des Korunds zu bestimmen, waren bisher wegen ungeeigneten Materials und der Schwierigkeiten der Bearbeitung erfolglos, sollen aber demnächst wieder aufgenommen werden.

Digitized by Google

Die Zusammenstellung der beobachteten und der berechneten Härtewerthe liefert folgende Tabelle:

Tabelle VIII.

Nr.	*H*		Differenz	
	beob.	ber.	absol.	proc.
7	316	313	− 3	− 1
13	278	275	− 3	− 1
5	274	270	− 4	− 1
6	272	275	+ 3	+ 1
12	266	(223)	(−43)	(−16)
3	246	250	+ 4	+ 2
9	244	247	+ 3	+ 1
1	223	229	+ 6	+ 3
8	219	220	+ 1	− 0
14	217	217	± 0	± 0
2	210	208	− 2	− 1
4	183	183	± 0	± 0
10	173	(239)	(+66)	(+38)

Sieht man also von den beiden Gläsern 12 und 10 ab, so hat man Differenzen von höchstens 3 Proc. und von durchschnittlich nur 1 Proc.

§ 7. Elasticitätsmodul und Elasticitätszahl.

In der folgenden Tabelle sind die Eindringungsmoduln E' der untersuchten Gläser zusammengestellt und zwar in abnehmender Reihenfolge. Die extremen Zahlen verhalten sich etwa wie 1,65 : 1. Die wahrscheinlichen Fehler erreichen nirgends 1 Proc. und belaufen sich im Durchschnitt nur auf $^1/_2$ Proc. Die Sicherheit der Zahlen ist also ebenso gross oder grösser als bei den meisten Messungen von Moduln; die Zahlen von Winkelmann u. Schott[1]), die in der fünften Spalte stehen, sind zwar nach der von ihnen angeführten Fehlerschätzung noch sicherer, aber es ist zu beachten, dass sie mit Körpern von immer gleichen oder nahezu gleichen Dimensionen operirten, dass hingegen unsere E' von Versuchen mit Linsen herrühren, deren Radien zwischen 1 und 30 mm variirten.

1) Winkelmann u. Schott, a. a. O. p. 700.

Digitized by Google

Tabelle IX.

Nr.	E'	F		E	Differenz		μ	$E(\mu)$
		abs.	proc.		abs.	proc.		
7	8192	35	0.4	7952	240	2,9	0.17	0.02
3	7869	22	0,3	7461 [2])	408	(5.2)	(0,23)	0,01
12	7792	29	0,4	7441 [3])	351	4,5	0,21	0,01
5	7599	63	0,8	7296	303	4,0	0,20	0,02
11	7532	37	0,5	—	—	—	—	—
1	7107	32	0,5	—	—	—	—	—
14	6811	20	0,3	6296	515	7 6	0,27	0,01
6	6796	61	0,9	6498	298	4,4	0,21	0,02
13	6197 [1])	6	0,1	6014 [4])	193	3,1	0,17	0.01
10	5953	51	0,9	5467	486	8,2	0,29	0,02
2	5871	37	0,6	5512	359	6,1	0,25	0,02
9	5677	38	0,7	5474	203	3,6	0,19	0,02
4	5588	42	0,8	5088	500	8,9	0.30	0,01
8	4975	21	0,4	4699	276	5,5	0,24	0,01
		Mittel	0,54			5,3	0,227	

Vergleicht man nun die E' mit den von Winkelmann u. Schott ermittelten E, so sieht man, dass der Verlauf der beiden Zahlenreihen im ganzen derselbe ist, dass aber die E' um 3—9 Proc. und durchschnittlich um 5,3 Proc. grösser sind als die E. Mit Rücksicht auf die Formel:

$$E' = \frac{E}{1 - \mu^2}$$

war dies zu erwarten, und es wurden in den ersten Abhandlungen durch Umkehrung dieser Formel und durch Einsetzung

1) Es wurde die für die zweite Platte gefundene Zahl gewählt, erstens weil die frühere Platte ein immerhin auffallend abnormes Verhalten zeigte, und zweitens wegen der Vergleichbarkeit mit dem ebenfalls aus einer späteren Schmelzung hervorgegangenen E.

2) Diese von Hrn. Winkelmann nachträglich ermittelte Zahl bezieht sich, da Glas Nr. 3 nicht mehr in geeigneter Form erhältlich war, auf ein Glas von verwandter, aber doch abweichender Zusammensetzung.

3) Mittelwerth der beiden von Winkelmann u. Schott nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werthe.

4) Da der von Winkelmann u. Schott aus der chemischen Zusammensetzung berechnete Werth 6970 mit meinem E'-Werthe in grellem Widerspruche stand, ein beobachtetes E aber für dieses Glas nicht vorlag, hatte Hr. Winkelmann die Freundlichkeit, zwei Messungen auszuführen; sie ergaben 5983 uud 6045, ihr Mittel ist oben eingesetzt.

Digitized by Google

eines unseren bisherigen Kenntnissen entsprechenden Werthes von μ aus den E' die E abgeleitet. Da wir nunmehr in der Lage sind, sowohl die E' als auch die E zu kennen, können wir umgekehrt den Versuch machen, mit Hülfe der Formel:

$$\mu = \sqrt{\frac{E' - E}{E'}}$$

das Verhältniss μ der Quercontraction zur Längsdilatation zu berechnen. Freilich muss man sich klar darüber sein, dass die so zu gewinnenden Zahlen für μ mit starken wahrscheinlichen Fehlern behaftet sein werden, und man muss deshalb mit grosser Vorsicht feststellen, ob und in wie weit aus ihnen Schlüsse gezogen werden dürfen. Da nun die Differenzen $E' - E$ im Mittel nur etwa $^1/_{20}$ der E' selbst ausmachen, so resultirt aus einem wahrscheinlichen Fehler von $^1/_2$ Proc. in E' und von $^1/_4$ Proc. in E, ein solcher von 15 Proc. in $E' - E$ und folglich von 7 Proc. in μ; unter ungünstigen Umständen kann dieser Fehler wohl auch auf das doppelte steigen. Nun ist aber zu bedenken, dass die Frage betreffend die quantitativen Verhältnisse von μ sich noch in einem Stadium befindet, in welchem Fehler von der angegebenen Grössenordnung keine entscheidende Rolle spielen. Es handelt sich vielmehr zunächst noch darum, zur Widerlegung der Meinung, dass μ für alle homogenen isotropen festen Körper den Werth 0,25 habe, weiteres Material zu sammeln und, sobald dies gelungen ist, zu untersuchen, wodurch die Verschiedenheiten von μ für verschiedene Stoffe bedingt sind. Für beide Fragen gibt das hier vorliegende Material Fingerzeige, die, wenn auch in quantitativer Hinsicht mangelhaft, doch in qualitativer Hinsicht an Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig lassen.

Zunächst sieht man, dass die Werthe von μ zwischen den Grenzen 0,30 und 0,17 schwanken, also zwischen Grenzwerthen, die sich etwa wie 1,8 : 1 verhalten — ein Verhältniss, das mit den früher erwähnten Grenzverhältnissen wiederum ungefähr übereinstimmt. Berücksichtigt man die in der letzten Spalte angegebenen wahrscheinlichen Fehler, ersetzt man sie für den Augenblick durch die grösstmöglichen und nimmt man an, dass sie für den kleinsten Werth von μ nach oben, für den grössten nach unten wirken, so bleibt jener immer noch er-

Digitized by Google

heblich kleiner als dieser. Die Versuche zeigen also zunächst, dass μ selbst für die verschiedenen Gläser, also für verwandte Stoffe, nicht einen und denselben Werth hat, sondern dass es um den Mittelwerth 0,227 [1]) nach unten und oben um etwa 30 Proc. schwankt. Die einzelnen Werthe, wie sie in der Tabelle auf einander folgen, lassen freilich eine bestimmte Tendenz nicht erkennen, eine einfache Beziehung zwischen μ und E besteht also nicht. Anders verhält es sich, wenn man die Gläser nach ihrer Härte ordnet; man findet dann, unter Fortlassung der nicht exact abgeleiteten Zahl für Glas Nr. 3, folgendes:

Tabelle X.

Nr.	H	μ	μH	
7	316	0,17	54	
13	278	0,17	48	
5	274	0,20	55	$\mu = 0{,}19$
6	272	0,21	57	(0,17 bis 0,21)
12	266	0,21	54	
9	244	0,19	46	
8	219	0.24	53	
14	217	0,27	57	$\mu = 0{,}27$
2	210	0,25	53	(0,24 bis 0,30)
4	183	0,30	55	
10	173	0,29	50	

Wie man sieht, nimmt μ, von kleinen Abweichungen abgesehen, mit abnehmender Härte beträchtlich zu, und zwar ungefähr umgekehrt proportional, sodass das in der Tabelle ebenfalls angeführte Product μH weder eine Tendenz zu wachsen noch eine zu fallen zeigt. Für die sechs harten Gläser ist im Mittel $\mu = 0{,}19$, für die fünf weichen $\mu = 0{,}27$; jene Zahl liegt beträchtlich unter, diese über der der Poisson'schen Theorie entsprechenden Zahl 0,25. Es muss zugegeben werden, dass es durchaus wünschenswerth ist, das hier gewonnene Ergebniss auf directere Weise bestätigt zu finden, und es wird beabsichtigt, eine bezügliche Untersuchung, falls sich die ihr entgegenstehenden Schwierigkeiten überwinden lassen, durchzuführen; es sei aber darauf aufmerksam ge-

1) Dieser Werth liegt den von Voigt, v. Kowalski u. a. für gut isotropes Glas gefundenen Werthen ausserordentlich nahe.

Digitized by Google

macht, dass Voigt für ein Glas, welches den mässig harten Gläsern der obigen Tabelle vermuthlich chemisch nahe kommt, ebenfalls 0,21 gefunden hat, dass die überhaupt bisher bestimmten Werthe von μ sich zwischen fast genau denselben Grenzen wie oben bewegen, und dass, wenn sich μ als mit zunehmender Weichheit wachsend herausgestellt hat, dies mit der Thatsache im Einklange steht, dass für die weichsten festen Körper (Gallert, Kautschuk) μ am grössten, nämlich nahezu $^1/_2$ ist.

§ 8. Härte und Elasticität.

Drückt man die Härte der Gläser in Procenten des Eindringungsmoduls aus, so erhält man Zahlen, welche insofern von Interesse sind, als sie zugleich angeben, welche lineare Compression, ebenfalls procentisch ausgedrückt, von den Gläsern eben noch oder eben nicht mehr ohne Trennung der Theile ausgehalten wird, und zwar für den Fall des Druckes einer ebenen Fläche gegen eine Kugelfläche vom Radius 1; für andere Radien ist entweder die zulässige Dilatation in der zur Berührungsebene senkrechten Richtung im umgekehrten Verhältniss von $\sqrt[3]{\varrho}$ kleiner oder grösser, oder die Beziehung zwischen Dilatation und Druck ist hier eine andere.

Tabelle XI.

Nr.	$\frac{100\,H}{E'}$	Nr.	$\frac{100\,H}{E'}$	Nr.	$\frac{100\,H}{E'}$
7	3,8	12	3,4	14	3,2
13	4,6	3	3,1	2	3,6
5	3,6	9	4,3	4	3,3
6	4,0	1	3,1	10	2,9
11	3,5	8	4,4	Mittel	3,7

Wie die Tabelle zeigt, ist das in Rede stehende Verhältniss im Mittel 3,7, es schwankt aber — ohne dass hierbei ein Gesetz erkennbar wäre — zwischen den Grenzen 4,6 und 2,9, die sich etwa wie 1,6 : 1 verhalten.

Vergleicht man die Härtezahlen mit den Elasticitätsmoduln, so sieht man ferner, dass der grösseren Härte durchaus nicht immer die grössere Elasticität entspricht, dass also auch die Reihenfolge der Gläser in der einen und anderen Hinsicht verschieden ist. Immerhin zeigt die in Taf. IX, Fig. 8 u. 9

wiedergegebene Curve und noch besser die ihr entsprechende, von den unregelmässigen Schwankungen befreite Idealcurve, dass mit zunehmender Härte im grossen Ganzen auch die Elasticität zunimmt, und man kann das auch daraus ersehen, dass die mittlere Elasticität der sechs weichen Gläser nur 6051, die der acht harten aber 7196 beträgt.

§ 9. Besondere Erscheinungen.

Zum Schlusse sind noch einige Bemerkungen über die Besonderheiten zu machen, welche die Gläser darbieten.

1. *Abweichungen vom Gesetze $q = const.$* Das erste der der Drucktheorie entnommenen Gesetze lautete, dass mit wachsendem Drucke p der Quotient q, d. h. $p : d^3$ constant bleibt. In der grossen Mehrzahl der Fälle wird dieses Gesetz mit befriedigender Genauigkeit erfüllt. Bei den Gläsern 1, 8, 9, 12, 13, 14 kommt keine einzige Ausnahme vor, bei den Gläsern 6, 7 und 11 findet sich unter zahlreichen Versuchsreihen je nur eine, in welcher q nicht constant ist, sondern abnimmt, und zwar nicht unbeträchtlich (um 10—25 Proc.), aber es müsste gewagt erscheinen, aus diesen vereinzelten Abweichungen Schlüsse ziehen zu wollen. Zahlreichere Abweichungen, und zwar ebenfalls im Sinne einer Abnahme von q, kommen bei den Gläsern 2, 4 und 10 vor, und unter ihnen finden sich einige, in denen die Abnahme einen ganz colossalen Betrag erreicht. Zwei Beispiele mögen dies erläutern;

Glas Nr. 2.

$[p]$	3,5	4,5	5,5	7,5	9,5	11,5	17,5	19,5
$[q]$	253	246	221	210	216	189	155	147

Glas Nr. 4.

$[p]$	3,5	8,5	10,5	18,5	23,5	28,5
$[q]$	123	110	109	105	98	98

Im ersten Falle beträgt also die Abnahme 42, im zweiten immerhin noch 20 Proc. Zur Aufklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens erscheinen zwei Punkte als geeignet, nämlich erstens der Umstand, dass diese Versuchsreihen trotz ihrer Abnormität meist zu ganz brauchbaren Härtewerthen führen, indem in der Formel:

$$H = \frac{6}{\pi} \sqrt[3]{P \varrho q^2}$$

die Kleinheit von q durch abnorme Grösse des Grenzdruckes P

Digitized by Google

eben ausgeglichen wird; zweitens die Thatsache, dass die drei in Rede stehenden Gläser von allen untersuchten die weichsten sind. Es liegt demgemäss nahe, das abnorme Verhalten auf einen Mangel an absoluter Sprödigkeit zurückzuführen, und man findet in der zweiten und dritten [1]) meiner Abhandlungen, wo dieser Hypothese Ausdruck verliehen ist, weitere für sie charakteristische Symptome. Ganz unverständlich ist es dagegen, dass bei zwei Gläsern, 3 und 5, einige Versuchsreihen eine Zunahme von q erkennen lassen, die sich freilich in sehr engen Grenzen hält.

2. *Constanz von $\varrho\, q$ resp. E.* Um festzustellen, mit welcher Genauigkeit das zweite Gesetz der Drucktheorie, die Constanz von $\varrho\, q$ für verschiedene ϱ, erfüllt ist, wurde für jedes Glas der Werth von $\varrho\, q$ für $\varrho = 5$ (resp. für das nächstliegende ϱ) gleich 100 gesetzt, die übrigen Werthe entsprechend umgerechnet und schliesslich in der aus der folgenden Tabelle ersichtlichen Weise die Durchschnittszahlen ermittelt. Wie man sieht, ist das Gesetz mit grosser Genauigkeit erfüllt.

Tabelle XII.

Nr.	$\varrho=1$	2	3	4	5	7	9	10	12	15	30
1			102		100			102		101	
2	100			100					100		
3				100					96		99
4	96	100		100							
5	106				100						
6	103		100				99				
7	96		98		100						
8	99		99		100						
9			102		100						
10		96			100	93					
11		103			100						
12		102			100						
13		100			100						
14		99			100						
Mittel	100	100	100	100	100			99			

3. *Constanz von $P_1 \sqrt[3]{\varrho}$.* Derselben Prüfung wurde das empirische Gesetz unterworfen, wonach der kritische Druck auf die Flächeneinheit mit $\sqrt[3]{\varrho}$ umgekehrt proportional ist.

1) F. Auerbach, Wied. Ann. **45.** p. 277. 1892.

Digitized by Google

Tabelle XIII.

Nr.	$\varrho = 1$	2	3	4	5	7	9	10	12	15	30
1			104		100			102		101	
2	96			100					98		
3				100				101			96
4	93	102		100							
5	96				100						
6	92		100				96				
7	97		100		100						
8	97		90		100						
9			99		100						
10		98			100	102					
11		101			100						
12		106			100						
13		97			100						
14		99			100						
Mittel	95	100	99	100	100	100			98		

Das Gesetz ist also für nicht zu kleine und nicht zu grosse Linsenradien sehr genau richtig, liefert dagegen für sehr kleine und wie es scheint auch für grosse Radien etwas zu kleine Zahlen. Das Verhalten für noch flachere Linsen zu verfolgen, würde besonders deshalb von Interesse sein, weil man auf diese Weise von dem Härtebegriff zum Begriff der gewöhnlichen Druckfestigkeit stetig würde übergehen können; es wird sich vielleicht demnächst Gelegenheit bieten, hierauf zurückzukommen.

4. *Die Sprunggrösse.* Endlich verdient noch eine bisher mit fast vollständigem Stillschweigen übergangene Erscheinung erwähnt zu werden, die den im kritischen Moment eintretenden Sprung selbst betrifft. Der Theorie nach soll dieser Sprung kreisförmig und mit der Druckfläche concentrisch sein; beides ist im allgemeinen der Fall und einzelne Ausnahmen (schwach-spiralige Form, geringe Excentricität etc.) erklären sich durch die Einflüsse des Randes, winziger Inhomogenitäten, älterer Sprünge etc. Ferner kann man aus der Vertheilung der Spannungen den Schluss ziehen, dass der Sprung leichter in der Platte als in der Linse zu Stande kommen werde; thatsächlich tritt er fast immer in der Platte auf, nur bei wenigen Gläsern geschah es, dass auch einige Male die Linse sprang. Endlich lässt die Theorie vermuthen, dass der Sprung nicht

Digitized by Google

mit dem Rande der Druckfläche zusammenfallen, sondern sie in einigem Abstande umgeben werde, und auch dies wird durch die Versuche bestätigt. Im einzelnen treten hier freilich insofern sehr beträchtliche Schwankungen auf, als der Sprung die Druckfläche bald dicht, bald in weitem Abstande umgiebt, und es bleiben auch dann noch starke Schwankungen zurück, wenn man diejenigen Fälle ausscheidet, die in irgend einer Hinsicht anomal zu nennen sind, in denen z. B. gleichzeitig ein Linsensprung auftritt, oder wenn der Sprung excentrisch oder spiralig ist, oder wenn — bei den weichsten Gläsern (vgl. hierüber in der zweiten und dritten Abhandlung) — der erste Sprung zunächst ausbleibt und erst bei weiterer Drucksteigerung durch einen grösseren Sprung mit ausgelöst wird, oder wenn gleichzeitig zwei oder mehr concentrische Sprünge auftreten, was vereinzelt vorkommt. Trotz der, wie gesagt, auch dann noch bleibenden und aus den folgenden Tabellen ersichtlichen starken Schwankungen ergiebt sich aber das überraschend einfache Schlussresultat, dass das Verhältniss des Sprungradius zum kritischen Druckflächenradius für alle Gläser (bis auf zwei etwas stärker abweichende) annähernd dasselbe ist, dass nämlich jener diesen um 16 bis 20, im Mittel um 19 Proc. seines Werthes übertrifft. Diese Zahl ist also als eine charakteristische Constante der Erscheinung zu betrachten.

Tabelle XIV.

(Die Zahlen geben an, um wieviel Procent des Radius der kritischen Druckfläche der Radius des Sprunges grösser ist als jener.)

Nr. 1.

$\varrho = 3$	$\varrho = 5$	$\varrho = 10$	$\varrho = 15$
19	24	17	20
20	18	17	20
17	16	16	15
7	25	23	
	32	21	
	12	10	
	9	23	
16	19	18	18
	18		

Nr. 2.

$\varrho = 1$		$\varrho = 4$	$\varrho = 12$
11	7	13	12
15	24	17	14
27	12	27	21
58	11		21
57	10		13
11	5		
14			
20		19	16
19			

Digitized by Google

Nr. 3.

$\varrho = 4$		$\varrho = 12$	$\varrho = 30$	
38	12	23	11	15
10	64	21	44	19
27	14	10	22	26
10	10	10	20	14
12	12	17	34	22
18			20	17
21		16	22	

20

Nr. 4.

$\varrho = 1$	$\varrho = 2$	$\varrho = 4$
14	8	11
16	17	14
	15	4
	13	7
	14	
	75	
	49	
15	27	9

20

Nr. 5.

$\varrho = 1$		$\varrho = 5$	
13	21	13	27
13	18	23	15
11	15	25	28
35	37	16	12
		17	10
20		19	

19

Nr. 6.

$\varrho = 1$	$\varrho = 3$	$\varrho = 9$
35	29	15
12	16	10
12	16	
40	15	
14	10	
30		
24	17	13

19

Nr. 7.

$\varrho = 1$	$\varrho = 3$	$\varrho = 5$
16	14	26
	31	21
	19	14
	15	16
	6	23
	34	
16	20	20

19

Nr. 8.

$\varrho = 3$		$\varrho = 5$
18	41	27
6	42	
34	17	
29		
27		27

27

Nr. 9.

$\varrho = 3$	$\varrho = 5$
19	11
10	14
11	17
17	
14	
9	
13	14

14

Nr. 10.

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 7$
17	11	10
34	9	36
8	14	25
13		16
21		20
12		15
17	11	20

17

Digitized by Google

Nr. 11.

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$
14	13
16	11
11	14
60	19
13	12
23	14
18	

Nr. 12.

$\varrho = 2$		$\varrho = 5$	
15	14	17	15
26	20	24	45
8	22	23	12
26	14	22	10
19	10		
17		21	
19			

Nr. 13.

$\varrho = 2$		$\varrho = 5$	
37	21	13	14
23	18	19	22
19	10	16	15
10	9	8	20
14	6	14	24
9			
16		17	
16			

Nr. 14.

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$
20	19
14	30
24	31
18	8
18	16
26	21
	18
20	20
20	

Zusammenfassung.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	18	19	20	20	19	19	19	27	14	17	18	19	16	20

Hauptmittel 19.

§ 10. **Ergebnisse.**

Die wichtigeren Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind folgende:

1. Die absolute Härte der untersuchten Gläser bewegt sich in überraschend weitem Spielraume, nämlich von 173 bis zu 316 hinauf; dies entspricht etwa den Mohs'schen Härtezahlen 5—7.

2. Die durch Ritzen ermittelte Härteordnung der Gläser stimmt mit der absoluten in den meisten Fällen, aber nicht durchweg überein.

3. Die Ritzmethode ergiebt qualitativ und quantitativ so verwickelte Resultate, dass sie für wissenschaftliche Zwecke unbrauchbar ist.

4. Die absolute Härte der Gläser ist ihrer Zertrümmerungsfestigkeit zwischen ebenen Flächen nicht proportional; das Verhältniss beider schwankt vielmehr zwischen Werthen, die sich wie 1 : 2 verhalten.

5. Für alle Gläser bis auf zwei lässt sich die Härte als lineare Function von Härtecoefficienten der chemischen Bestandtheile darstellen; den höchsten dieser Coefficienten hat Thonerde; Natron und Kalk haben negative Coefficienten.

6. Der Eindringungsmodul E' ist für die verschiedenen Gläser um 3 bis 9, im Durchschnitt um 5,3 Proc. grösser als der Dehnungsmodul E; dieser Differenz entsprechend erhält man für die Elasticitätszahl μ der Gläser (Verhältniss der Quercontraction zu Längsdilatation) Werthe zwischen 0,17 und 0,30 und im Mittel den Werth 0,227. Es ist also für zahlreiche und sogar miteinander nahe verwandte Stoffe festgestellt, dass μ von dem Werthe 0,25 erheblich nach der einen oder anderen Seite abweichen kann.

7. Für die Grösse von μ besteht ein gesetzmässiger Zusammenhang mit der Härte, für den zwar in quantitativer Hinsicht noch weitere Bestätigung zu suchen ist, der sich aber im grossen Ganzen dahin formuliren lässt, dass, je grösser die Härte, desto grösser die Elasticitätszahl ist, und dass das Product beider annähernd constant zu sein scheint.

8. Die Härte ist für die verschiedenen Gläser dem Elasticitätsmodul nicht proportional, ihr Verhältniss schwankt vielmehr zwischen den Grenzen 0,029 und 0,046 und beträgt im Mittel 0,037; dieselben Zahlen drücken also annähernd auch die von Gläsern in der Mitte der Druckflächen ertragenen Dilatationen aus, die hiernach ebenfalls für die verschiedenen Gläser verschieden sind.

9. Einige wenige der untersuchten Gläser zeigen Erscheinungen, die vielleicht auf einen Mangel an vollkommener Sprödigkeit schliessen lassen.

10. Der Radius des auftretenden Sprunges übertrifft den Radius der gleichzeitig vorhandenen Druckfläche, bei im einzelnen starken Schwankungen, im Mittel um 19 Proc., ohne dass die verschiedenen Gläser hierin wesentlich differirten.

11. Die Frage nach den bei Linsen verschiedener Krümmung zulässigen Grenzdrucken und Grenzdilatationen bedarf, wie auf anderen Gebieten der Elasticitätslehre, so auch hier noch weiterer Untersuchung: ebenso die Frage nach der Beziehung der Härte zur Zug- und Druckfestigkeit.

Jena, September 1894.

Digitized by Google

17. *Neue photographische Registrirmethode für die Zeit und den Stand von Magneten in Magnetometern und Galvanometern; von K. Schering und C. Zeissig.*

(Aus den Nachrichten der k. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen. Mathem.-physik. Klasse. 1894. Nr. 3; mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

Die in erdmagnetischen Observatorien aufgestellten photographischen Apparate registriren bisher die erdmagnetischen Variationen allgemein in der Weise, dass als Resultat eine Curve auf dem photographischen Papier erhalten wird. Der senkrechte Abstand eines Punktes P der Curve von der in der Regel gleichzeitig photographirten geraden Linie, der „Nulllinie", ist proportional dem Drehungswinkel des Magneten, von seiner „Nulllage" an gerechnet, während die auf der Nulllinie gemessene Abscisse des Punktes P die dazu gehörige Zeit angiebt. Um diese Zeit leichter ermitteln zu können, pflegt die Nulllinie alle volle Stunden für eine kurze Strecke unterbrochen zu sein.

Eine so photographisch erhaltene Curve gestattet allerdings die während eines Tages von dem Magneten in dem betreffenden Instrumente ausgeführten Bewegungen mit einem Blicke zu überschauen und daher sofort zu erkennen, ob und zu welchen Tageszeiten grössere Schwankungen stattgefunden haben. Andererseits aber haben die Abmessungen an einer solchen Curve nicht diejenige Genauigkeit, welche durch directe Ablesungen nach der Gauss'schen Methode mit Fernrohr, Spiegel und Scala erhalten werden kann. Nach dieser Methode liest ein Beobachter zu einer bestimmten Secunde den Stand des Magneten bis auf Bruchtheile eines Scalentheils genau ab, während bei den Abmessungen an der Curve besonders die Zeitbestimmung beträchtlich ungenau ist. Diejenige Strecke der Nulllinie nämlich, welche der Zeit von einer Stunde entspricht, hat an den Apparaten der erdmagnetischen Observatorien eine verhältnissmässig geringe Länge: 10 oder 15 oder 20 mm, aber, auch den letzteren Fall angenommen, so

Digitized by Google

sind doch die Werthe für ein Zeitintervall von 3 Minuten auf 1 mm zusammengedrängt, sodass eine Ablesung bis auf 0,3 Minuten, gleich 20 Secunden, sehr unsicher ist. Dazu kommt dann noch eine Ungenauigkeit, welche durch eine Aenderung des Abstandes der Curve von der Nulllinie bei dem Trocknen des Papiers nach dem Entwickeln herbeigeführt wird.

Für alle Untersuchungen aber, welche sich auf die Zeit des Eintretens der ermagnetischen Störungen beziehen, ist es unbedingt erforderlich, dass an den erdmagnetischen Observatorien die Zeiten der registrirten Scalenstände der Magnete bis auf die Secunde genau bekannt sind. Erst dann ist es möglich, mit Aussicht auf Erfolg an die Beantwortung der Frage heranzutreten, ob wirklich alle erdmagnetischen Störungen, sowohl die grossen wie die kleineren, an verschiedenen Punkten der Erde genau gleichzeitig auftreten, oder ob, wenn dieses nicht der Fall ist, solche Störungen etwa von den Polargegenden der Erde ausgehen und mit welcher Geschwindigkeit dieselben sich fortpflanzen. Hr. W. Ellis[1]) hat sich mit dieser Frage beschäftigt und gelangt bei Vergleichung der photographischen Curven mehrerer erdmagnetischen Observatorien zu dem Resultate, dass die Zeiten des Beginns grösserer Schwankungen der erdmagnetischen Elemente für verschiedene Orte sich um mehrere Secunden bis zum Betrage einiger Minuten von einander unterscheiden können. Der Verfasser selbst fügt aber hinzu (s. Vol. 51. p. 446), dass definitive Resultate erst dann erhalten werden können, wenn auf die Genauigkeit der „Zeitscala" an den erdmagnetischen Observatorien grösserer Werth gelegt würde.

Aus diesen Gründen erschien es uns wünschenswerth, eine Methode der photographischen Registrirung aufzusuchen, deren Resultate eine grössere Genauigkeit der Ablesung gestatten als die bisherige Methode, ja wenn möglich, als die directe Beobachtung mit Fernrohr, Spiegel und Scala. Die zu diesem Zwecke ausgeführten Versuche sind zu einem gewissen Abschluss gelangt und wir erlauben uns jetzt der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften eine photographische Original-

1) W. Ellis, Proc. Roy. Soc. of London **51.** p. 445—446. 1892 und **52.** p. 191—212. 1892.

Digitized by Google

platte vorzulegen, auf welcher sich eine grosse Anzahl (150) kleiner Photographien einer Millimeterscala befinden. Jede derselben ist nahe 1 mm lang und 1,5 mm breit; sie liegen (bei etwa 0,1 mm Abstand von einander) so nahe zusammen, dass auf die Fläche eines Quadratcentimeters nahe 50 Bilder kommen. Wenn man dieselben mit einem etwa 25 Mal vergrössernden Mikroskope betrachtet, erscheinen die Millimeter in nahe doppelter Grösse. Die Fig. 1 stellt ein solches vergrössertes Bild dar.

Die Scala, zu welcher die Zahlen 49 und 50 gehören und von welcher 14 bis 15 Striche photographirt werden, ist von dem beweglichen Spiegel eines Magnetometers reflectirt. Diese Striche reichen in allen Fällen zur Ablesung aus, auch dann, wenn nur eine Zahl der Scala sichtbar ist; denn man weiss, dass die Ziffern an der Scala nach derselben Richtung hin wachsen wie diejenigen am Nonius. Diesen Nonius sieht man auf dem Bilde oberhalb der Scala; ferner stehen unter der Scala die Zahlen 31 und 27; dieselben ergeben in Minuten und Secunden den Zeitmoment der photographischen Aufnahme. An dem beistehenden Bilde liest man also ab: „Zur Zeit ^{h} 31^{m} 27^{s} war der Stand des Magneten 490,3 Scalentheile."

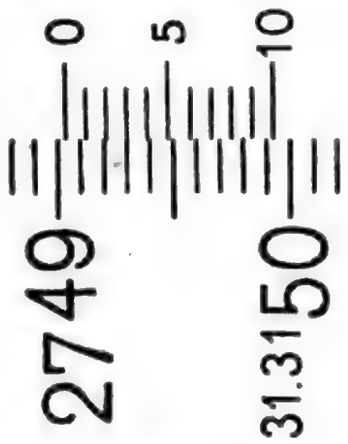


Fig. 1.

Auf die Angabe auch der Stunden in den photographischen Bildern glaubten wir zunächst verzichten zu können, da man nach einmaliger Einstellung der Apparate über die Stunde nicht in Zweifel sein kann. Die Vergrösserung der Bilder zur Ablesung kann beliebig gewählt werden; da der Nonius immer in gleichem Maassstabe vergrössert wird, so kann man immer bis auf 0,1 mm genau ablesen, also genauer, als bei der directen Ablesung an dem Verticalfaden des Fadenkreuzes in einem Fernrohr, an welchem die Zehntel Millimeter nur geschätzt werden können. Die einzelnen Bilder auf der Platte folgen aufeinander in Zeitintervallen von durchschnittlich etwa 10 Secunden, sodass man während 3 Minuten zu 18 verschiedenen genau bestimmten Zeiten den Stand des Magneten im Apparate bis auf Zehntel Scalentheile genau erhält. Hier-

Digitized by Google

durch ist die Ueberlegenheit der neuen Methode über die bisherige wohl am deutlichsten charakterisirt.

Um zu zeigen, dass auch bei verhältnissmässig raschen Standänderungen des Magneten gute Bilder erhalten werden, haben wir während der Zeit, in welcher die auf der Platte zu sehenden Bilder photographirt wurden, in der Nähe des Magnetometers einen Magneten bewegt. Die grössten dadurch verursachten Standänderungen betragen nahe 22 Scalentheile und entsprechen bei dem von uns gewählten Scalenabstande von 3910 mm einer Drehung des Spiegels von 9,67′. Solche Bilder würden also mit einem Variationsapparate für die magnetische Declination erhalten werden, wenn dieselbe um den Betrag von rund 10′ innerhalb einer Zeit von 2—3 Minuten sich änderte und diese Schwankung fortdauernd wiederholte. Solche Aenderungen würden eine schon recht starke erdmagnetische Störung bedeuten, zwar nicht in Bezug auf die Grösse der Schwankung, worauf es ja hier nicht ankommt, aber in Bezug auf die Schnelligkeit derselben. Trotzdem sind die Bilder bis auf Zehntel Millimeter genau abzulesen. Nur dann, wenn der Apparat sich während der Expositionszeit von 1 Secunde gleichförmig um 1 Scalentheil (gleich 26″ in unserem Falle) oder etwas mehr dreht, können die Zehntel Millimeter nicht mehr direct am Nonius erkannt werden. Da man dann aber noch die längeren Fünfer- und Zehnertheilstriche und die Zahlen der Scala, wenn auch verbreitert, erkennt, so kann man den Abstand des Nullstrichs des Nonius von der Mitte des nächsten längeren Striches, sowie auch den Abstand der Mitten zweier benachbarter längerer Striche mit einem Kathetometer ausmessen und so den Stand des Instrumentes für die Mitte der Expositionszeit ermitteln [1]). Uebrigens kommen solche ausserordentlich schnell eintretende Standänderungen (also 26″ in 1 Secunde, demnach bei gleichförmiger Bewegung 26′ in 1 Minute) wenigstens bei erdmagnetischen Variationsapparaten, die ausserdem von starken Kupferdämpfern umgeben sind, in unseren Breiten nur selten vor.

1) Auf der, der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften vorgelegten Platte befinden sich auch einige Bilder, welche diesen Fall veranschaulichen; es wurde dabei absichtlich der ablenkende Magnet kurz vor der Belichtung rasch bewegt.

Digitized by Google

In höheren Breiten wird man den Scalenabstand kleiner wählen.

Um aber bei solchen raschen Drehungen des Spiegels die Zahlen der Scala, wie erwähnt, erkennen zu können, haben wir dieselben verhältnissmässig gross gewählt, und um zu verhindern, dass das Bild der einen Ziffer durch das der benachbarten undeutlich gemacht wird, sind die Zahlen so an die Scala geschrieben, wie die Fig. 1 es zeigt. Zugleich hatten

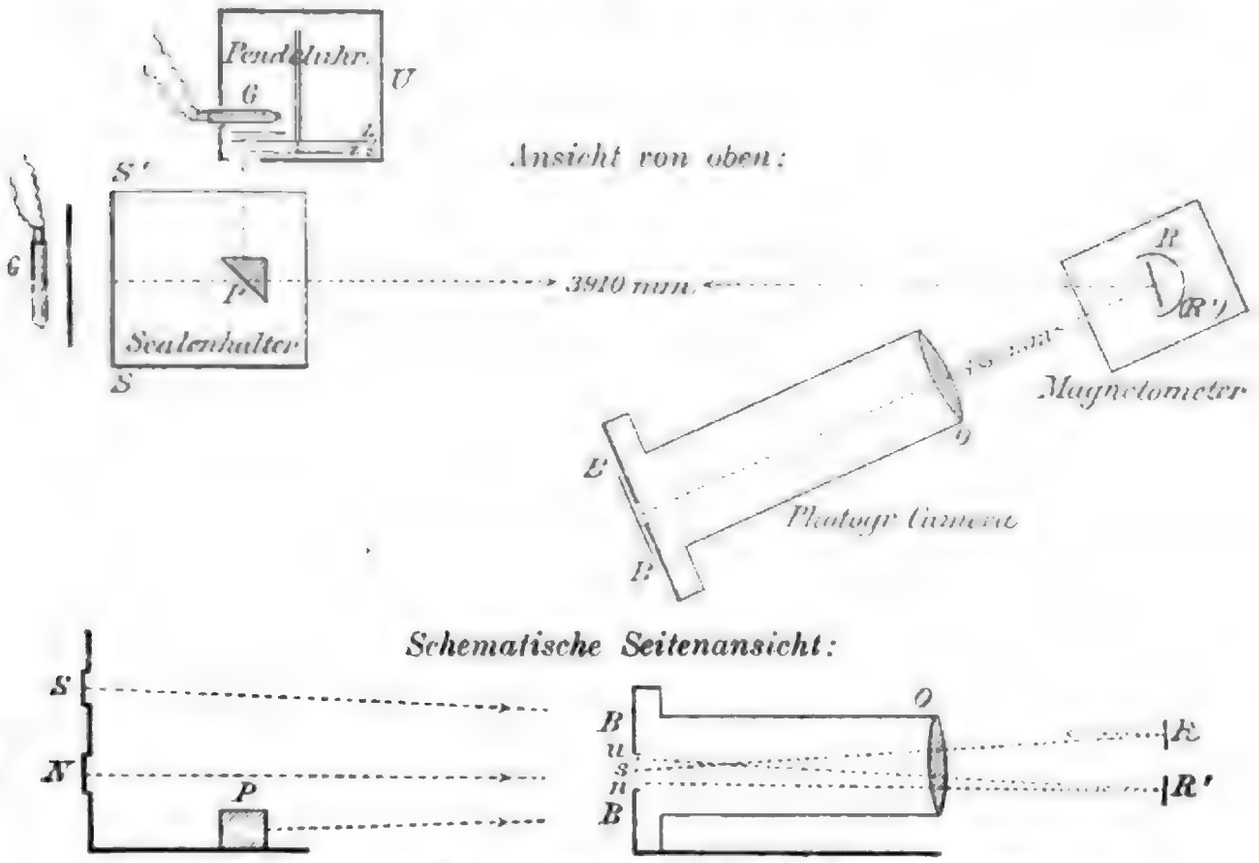


Fig. 2. Anordnung der Apparate bei der Scalenphotographie. (Maassstab ungefähr 1 : 10.)

wir dabei den Zweck im Ange, die Fläche des Bildes so klein wie möglich zu machen. Für die Ablesung ist es vielleicht manchem bequemer, die ganze Platte und dadurch alle Bilder um 90° zu drehen.

Die Einrichtungen, welche zur Herstellung dieser Bilder getroffen wurden, sind folgende. In der Fig. 2, welche eine Ansicht der Apparate von oben und eine schematische Seitenansicht gibt, bedeutet SS' die zu photographirende horizontale Scala. Sie besteht aus einem, auf der einen Fläche versilberten Glasstreifen; in die Silberschicht sind die Ziffern und Millimeterstriche eingeritzt. Sie wird durch eine hinter

ihr in nahe 3 cm Abstand befestigte elektrische Glühlampe beleuchtet, deren blendendes, von den beiden parallel geführten Kohle-Fäden ausgestrahltes Licht durch eine zwischen Lampe und Scala stehende Platte aus mattem Glase diffus gemacht ist, um eine gleichmässige Beleuchtung der Scala zu erhalten. Ihr, von dem beweglichen Spiegel R (der mit dem am Coconfaden hängenden Magneten fest verbunden ist) reflectirtes Bild fällt durch das photographische Objectiv O auf die lichtempfindliche Platte $B\,B$, nachdem es durch einen nahe 1 mm breiten Spalt soweit abgeblendet ist, dass nur 14 bis 15 Scalentheile photographirt werden. Der Abstand der Scala S von dem Spiegel R betrug 3910 mm; wenn sich daher der Magnet um einen Winkel von 26,38″ dreht, ändert sich die Ablesung an der Scala um 1 mm. Die Entfernung des Spiegels R von der photographischen Platte $B\,B$ betrug 1530 mm. Da die einzelnen Bilder nur nahe 1,5 qmm gross sind, so werden nur Centralstrahlen benutzt und daher an das Objectiv keine grossen Anforderungen gestellt. Die Photographien auf der vorgelegten Platte sind mit einem älteren Pariser Portraitobjectiv von 75 mm Durchmesser und nahe 350 mm Brennweite erhalten; auch ein Objectiv von Zeiss (Anastigmat-Satzlinse) von 42 mm Durchmesser und 530 mm Brennweite haben wir mit Vortheil benutzt. Es gab entsprechend der grösseren Brennweite beträchtlich grössere Bilder und es wird sich daher empfehlen, um nicht allzugrosse Platten für die Registrirungen eines Tages anwenden zu müssen, Objective von höchstens 350 mm Brennweite zu wählen. Auf der vorgelegten Platte nehmen, wie erwähnt, 50 Bilder sehr nahe die Fläche von 1 qcm ein; wenn nun alle 10 Secunden photographirt wird, sodass man während eines Tages 8640 Bilder erhält, so nehmen diese nur die Fläche eines Quadrats von 13,2 cm Seite ein oder, wenn man die während einer Viertelstunde erhaltenen 90 Bilder in eine Zeile anordnet, die Fläche eines Rechtecks von 12 cm Länge und 14 cm Höhe. Jedenfalls lassen sich also diese 8640 Bilder eines Tages auf einer mässig grossen photographischen Platte anordnen.

Man wird auch Objective von noch kürzerer Brennweite wählen können, sodass die Bilder noch kleiner werden und

Digitized by Google

daher diejenigen von einem Tage auf eine noch kleinere Fläche zusammengedrängt werden können.

Nahe 5 cm unter der Scala *S* befindet sich die Nonius-Scala *N*, die analog wie die Scala *S* hergestellt ist und beleuchtet wird. Das Licht derselben fällt auf einen zweiten nahe unter *R* angebrachten feststehenden Spiegel *R'*, der mit passenden Schrauben so eingestellt wird, dass das von ihm reflectirte Bild des Nonius ebenfalls in das Object *O* fällt und in richtiger Weise bei *n* ganz nahe unter dem Bilde *s* der Scala erscheint.

Auf den concentrischen Axen der Pendeluhr *U* sind, nachdem die drei Uhrzeiger (Stunden-, Minuten- und Secundenzeiger) sowie das Zifferblatt abgenommen waren, zwei mit dem Uhrwerk sich drehende Scheiben befestigt, nämlich:

1. eine, aus einer Glasplatte von 14,4 cm Durchmesser und nahe 0,1 cm Dicke bestehende und auf einer Fläche versilberte „Minutenscheibe", welche während einer Stunde sich einmal herumdreht. In deren Silberschicht sind die Minutenzahlen eingeritzt, sodass die unteren Enden der Ziffern auf der Peripherie eines Kreises von 12,4 cm Durchmesser angeordnet und die oberen Enden der Ziffern dem Mittelpunkte der Zeigerscheibe zugewandt sind. Jede Minutenzahl ist zweimal neben einander geschrieben, um zu erreichen, dass auf der Photographie eines Scalenbildes, mag dieselbe in einem Momente während der ersten Hälfte oder während der zweiten Hälfte einer Minute aufgenommen sein, immer die Minutenzahl abzulesen ist;

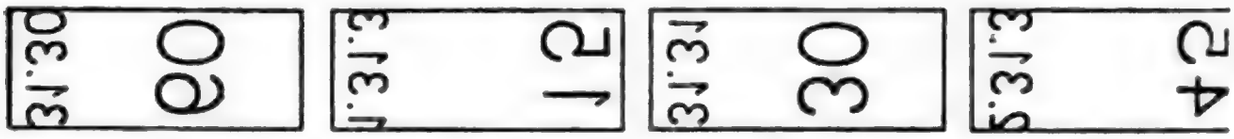
2. eine kreisförmige, auf der einen Fläche versilberte Glimmerplatte von 11,8 cm Durchmesser und 0,02 cm Dicke, die „Secundenscheibe", die nach jeder Secunde um 6° weiter springt. Diese Bewegung dauert 0,2 Secunden an; dann bleibt die Scheibe 0,8 Secunden ruhig stehen. In die Silberschicht sind die Secundenzahlen eingeritzt, und zwar so, dass die geraden Zahlen auf einem Durchmesser von 11 cm, die ungeraden auf einem kleineren Kreise von 10 cm Durchmesser angeordnet sind. Die Minuten- und Secundenscheibe sind durch einen vorgesetzten Kasten verdeckt. Nur durch eine in diesem Kasten vor dem linken Rande der Scheiben angebrachte rechteckige Oeffnung sind zwei Minutenzahlen und eine Secunden-

Digitized by Google

zahl sichtbar; sie werden analog wie die Scalen durch eine dahinter befindliche Glühlampe belichtet. Man liest hier z. B. zu den Zeiten:

31 min 0 sec 31 min 15 sec 31 min 30 sec 31 min 45 sec

ab:



Es ist ersichtlich, dass es hierdurch möglich geworden ist, einen bestimmten Zeitmoment photographisch zu fixiren, ohne andererseits das Werk der Uhr erheblich mehr zu belasten als bei der gewöhnlichen Anordnung mit festem Zifferblatt und beweglichen Zeigern. Es war daher auch nicht nothwendig, das Gewicht der Pendeluhr grösser zu nehmen als es früher war. Natürlich kann man auch die Stundenzahlen in analoger Weise photographiren; wir haben zunächst darauf verzichtet und nur zur directen Ablesung noch eine kleine Holzscheibe auf die Axe der Uhr aufgesteckt, auf deren Peripherie die Stundenzahlen geschrieben waren. Da sich diese Scheibe vor einem festen Zeiger vorbeibewegt, so kann die Stunde abgelesen werden.

Um die in der rechteckigen Oeffnung des Kastens erscheinenden Minuten- und Secundenzahlen auf der photographischen Platte erscheinen zu lassen, war in *P* auf einem kleinen Dreifuss mit Fussschrauben ein totalreflectirendes Prisma aufgestellt, in derselben Höhe wie die rechteckige Oeffnung des Kastens und mit Hülfe seiner Fussschrauben so regulirt, dass die Bilder der Zahlen von dem schon oben (p. 1045) erwähnten festen Spiegel *R'* des Magnetometers reflectirt wurden und in der Ebene des kleinen Diaphragmas auf der photographischen Platte *B B* bei *u* so nahe wie möglich den Ziffern der Scala *s* erschienen.

Zum Zweck dieser Einstellung, sowie überhaupt zur Beobachtung des von dem Objectiv *O* entworfenen kleinen Bildes wurde nicht eine Mattscheibe, sondern eine Einstell-Loupe benutzt.

Wir haben die Anordnung der Uhrziffern auf den Bildern so getroffen (vgl. Fig. 1 p. 1041), dass die Minutenziffern unten rechts, die Secundenziffern links stehen, während die Zahlen

Digitized by Google

auf Scala und Nonius von links nach rechts wachsen. Vielleicht ist es manchem bequemer, auch die Uhr von links nach rechts abzulesen, sodass links die Minuten, rechts die Secunden stehen. Das ist einfach dadurch zu erreichen, dass die rechteckige Oeffnung in dem Uhrkasten nicht, wie bei uns, am linken, sondern am rechten Rande der Uhrscheiben angebracht ist (vgl. Fig. 2 p. 1043), vorausgesetzt, dass man die Richtung wachsender Zahlen der Scala nicht ändert.

Da die Zeit der Belichtung eine Secunde dauert, so kann es vorkommen, dass zwei Secundenzahlen photographirt werden. Man musste daher vermeiden, dass diese auf der Photographie sich deckten und dadurch undeutlich wurden. Aus diesem Grunde waren, wie schon erwähnt, die Secundenzahlen abwechselnd in grösserer und kleinerer Entfernung vom Centrum der Secundenscheibe auf dieselbe eingeritzt, sie können daher auf der Photographie neben einander erscheinen. Wenn z. B. auf der in der Fig. 1 dargestellten Photographie statt der Secundenzahl $\frac{27}{}$ die beiden Zahlen $\frac{28}{27}$ gleich dunkel zu sehen sind, so hat die Exposition in dem Moment begonnen, in welchem die Zahl 27 schon während 0,4 Sec. ruhig stand und hat dann angedauert während der noch übrigen 0,4 Sec. der Ruhe der Secundenscheibe, ferner während der 0,2 Sec. ihrer Bewegung und während die Zahl 28 0,4 Sec. lang hinter der rechteckigen Oeffnung des Uhrkastens ruhig stand. Ist 27 dunkler als 28, so begann die Exposition in einem etwas früheren Momente; ist 28 dunkler als 27, so begann sie etwas später. Aus diesen Unterschieden in der Schwärze der beiden Secundenzahlen kann man also die Mitte der Expositionszeit sogar bis auf Bruchtheile einer Secunde schätzen. Die vorgelegte Platte bietet mehrere Beispiele hierfür.

Wir benutzten ein Pendel, um immer gleiche Belichtungsdauern zu erhalten; dasselbe wurde bis zu einem bestimmten Anschlag aus seiner Gleichgewichtslage herausgebracht, dann losgelassen, und während es eine Schwingung hin und her zurücklegte, schloss es vermittelst eines Schleifcontactes den galvanischen Strom und brachte so die Glühlampen zum Brennen. Da diese nur durchschnittlich alle 10 Secunden eine Secunde lang brannten, so trat keine merkliche Erwärmung weder der Scala noch der Uhr ein; und man kann daher ohne Bedenken

Digitized by Google

eine gute astronomische Uhr zu dieser Methode benutzen. Diese Beleuchtnng der Scalen und der Uhr führt also auch keine merkliche Erwärung des Raumes herbei; das ist z. B. bei erdmagnetischen Registrirapparaten ein nicht zu unterschätzender Vortheil.

Wir haben auch Versuche mit dem Auer'schen Gasglühlicht ausgeführt; aber es ergab das electrische Licht weit bessere Resultate. Ausserdem müssen natürlich die Gaslampen dauernd brennen und dadurch tritt eine beträchtliche Erwärmung ein.

Man braucht nicht zu befürchten, dass der die Glühlampen erregende galvanische Strom die Magnete ablenkt; abgesehen von der geringen Intensität desselben kann er durch concentrische Drähte zu den Glühlampen hin und zurück geführt werden, sodass, von den Magneten aus gesehen, die vom Strome umkreiste Fläche verschwindend klein ist, zumal man ja mit den Drähten und den Glühlampen immer in einer Entfernung von mehreren Metern von den Magneten bleiben wird.

Am besten eignen sich zu dieser Methode solche Glühlampen, in denen die beiden Kohle-Fäden parallel geführt sind; die Höhe derselben ist dann, nachdem man zu diesem Zwecke die zwischen Scala und Glühlampe stehende mattirte Glasplatte fortgenommen hat, so zu reguliren, dass der eine Faden die Theilstriche der Scala, der andere die Ziffern hell beleuchtet. Durch solche Glühlampen mit hinreichend langen Fäden, oder durch mehrere neben einander befestigte kann man beliebig lange Scalen ganz gleichmässig beleuchten.

Bei grösseren Standänderungen wird der Abstand des betreffenden Scalentheils von dem Spiegel grösser als für den mittleren Scalentheil. Man braucht aber nicht zu befürchten, dass dadurch das photographirte Bild undeutlich wird; z. B. für die von uns gewählten Entfernungen berechnet man leicht, dass erst bei Schwankungen bis zu 6° die photographische Platte um 0,2 mm verschoben werden müsste. Directe Versuche ergaben, dass so kleine Verschiebungen keinen Unterschied in der Deutlichkeit der Bilder zur Folge haben.

Wir haben bei den Vorversuchen auch andere Scalen benutzt: Milchglasscalen oder Scalen auf mattem Glas, bei denen also die Theilstriche dunkel auf hellem Grunde erschienen; dann versuchten wir berusste Scalen mit darin ein-

Digitized by Google

geritzten Theilstrichen. Am zweckmässigsten erwiesen sich aber die schliesslich angewandten Glasscalen mit Silberniederschlag auf der einen Fläche. Die Ziffern der Scala und des Nonius sowie die Uhrziffern sind in die Silberschicht mit einem Apparate eingeritzt, welcher nach dem Muster des Repsold'schen in der Zeitschrift für Instrumentenkunde (Jahrg. VII, 1887, p. 396) beschriebenen und abgebildeten Instruments in der Werkstätte des Physikalischen Instituts angefertigt ist.

Unsere bisher getroffenen Einrichtungen unterscheiden sich nur dadurch noch von einem definitiven nach der hier angegebenen Methode photographisch registrirenden Apparate, dass wir bis jetzt noch die Auslösung des Pendels zur Herstellung des Stromschlusses und der dadurch bewirkten Belichtung der Scalen und der Uhr während 1 Sec., und ferner die Verschiebung der photographischen Platte um nahe 1 mm während der Pause zwischen zwei Belichtungen mit der Hand ausführten. Jetzt, nachdem die Möglichkeit solcher photographischen Registrirungen der Zeit und des Scalenstandes nachgewiesen ist, beabsichtigen wir einen Apparat anfertigen zu lassen, welcher durch ein Uhrwerk getrieben, selbstthätig die Bewegung der Platte ausführt und dann alle 10 oder 20 Sec. einen Stromschluss 1 Sec. lang herstellt. Man wird natürlich das hierzu nöthige Laufwerk unabhängig von der Uhr machen, deren Zeitangabe photographirt werden soll, sodass für diese letztere auch die sorgfältigst gearbeitete astronomische Uhr gewählt werden kann. Wenn dann jenes Laufwerk, das grössere Massen in Bewegung zu setzen hat, nicht genau regulirt sein sollte, so würden dadurch die Zeitmomente für die auf der photographischen Platte abzulesenden Scalenstände der Magnete mit keiner Ungenauigkeit behaftet sein, da ja immer diese von der Uhr angegebenen Zeitmomente gleichzeitig photographisch registrirt werden.

Ob man für die definitive Einrichtung photographische Platten oder eins der empfindlichen photographischen Papiere benutzt, wird von nebensächlicher Bedeutung sein. Wir haben mit Weisbrod- und Sachs-Platten gearbeitet und auch mit Eastman Films Scalenphotographien erhalten. Bei Anwendung von Eastman Films kann man dasselbe auf eine von dem Laufwerke in Drehung zu versetzende und dabei sich vorwärts

Digitized by Google

schraubende Walze spannen, sodass die Bilder auf Spirallinien angeordnet sind. Benutzt man Trockenplatten, so müssen dieselben durch das Laufwerk parallel hin und her und von oben nach unten geführt werden.

Zur Ablesung ist es bequem, die Platte vertical so zu befestigen, dass sie längs einer z. B. horizontalen Schiene mit Schraube und Zahnstange verschoben werden kann, während das auf die Platte gerichtete Mikroskop von oben nach unten bewegt wird. Die Platte muss natürlich vor einem hellen Hintergrund sich befinden, am besten in der Nähe eines Fensters oder einer Lampe.

Wenn man mehrere Apparate, z. B. die erdmagnetischen Variationsapparate für diese Methode einrichtet, wird es zweckmässig sein, die Uhrzeiten nicht auf jeder Platte zu photographiren. Es wird sich vielmehr empfehlen eine besondere „Zeitplatte" einzuführen, auf welcher nur die Uhr photographirt wird. Ein und dasselbe Laufwerk muss die gleichzeitige und gleich grosse Bewegung aller Platten, auch der Zeitplatte, und ferner den gleichzeitigen Schluss des Stromes für die Glühlampen aller Scalen und Nonien und der Uhr ausführen. Man hat dann für alle Apparate genau die gleichen Expositionszeiten. Die einzelnen Zeilen einer Platte können näher aneinandergerückt werden, da die Uhrziffern nicht mehr dazwischen stehen; man kann auch noch die Stundenzahl photographiren. Zur Ablesung hat man die Einrichtung so zu treffen, dass sich entsprechende Bilder auf der Zeit- und Scalen-Platte einstellen und ablesen lassen.

Die mit Registrirapparaten ausgerüsteten erdmagnetischen Observatorien pflegen regelmässig die Werthe der erdmagnetischen Elemente für die vollen Stunden eines jeden Tages zu veröffentlichen. Bei Benutzung der hier beschriebenen neuen Methode der Registrirung würde der Observator dann nur die betreffenden 24 Scalenbilder ablesen müssen. Zur Untersuchung der magnetischen Störungen aber würde die neue Methode, wenn nach derselben an mehreren Observatorien in genau gleichen Zeiten die Scalenstände der Apparate alle 10 oder 20 Secunden photographirt würden, ein weit reichhaltigeres und zuverlässigeres Beobachtungsmaterial bieten als die bisher benutzte Methode der Aufzeichnung von Curven.

Digitized by Google

Ablesung von 150 photographischen Bildern (auf der Platte Nr. 24) erhalten 1894 Juli 4 von $9^h\ 56^m$ bis $10^h\ 30^m$ Abends.

Erste Zeile.

Nr.	Min.	Sec.	Ablesung am Nonius
1	56	53,0	495,45
2	57	14,7	495,40
3	57	29,0	491,95
4	57	38,0	490,45
5	57	47,8	488,5
6	58	2,0	493,8
7	58	13,7	496,15
8	58	22,9	489,45
9	58	35,0	488,4
10	58	60,0	486,4
11	59	27,0	483,9
12	59	36,0	479,05
13	59	46,0	475,65
14	59	54,7	477,05
15	60	5,0	483,65
16	60	21,0	486,65
17	60	31,0	486,25
18	60	45,0	491,2
19	60	52,6	489,95
20	1	3,0	494,25
21	1	21,2	495,60
22	1	29,5	495,35
23	1	42,0	489,05
24	1	52,0	491,90
25	2	2,0	485,1
26	2	17,0	483,5
27	2	24,0	484,1
28	2	31,8	479,85
29	2	39,0	478,0
30	2	48,0	477,15

Zweite Zeile.

Nr.	Min.	Sec.	Ablesung am Nonius
1	4	56,0	477,2
2	5	6,0	480,45
3	5	14,0	482,15
4	5	23,0	481,05
5	5	33,0	475,3
6	5	45,0	477,95
7	5	53,0	476,7
8	6	3,0	482,2
9	6	11,0	484,3
10	6	19,0	484,95
11	6	35,0	486,7
12	6	44,0	486,1
13	6	54,0	486,45
14	7	4,0	491,3
15	7	14,0	493,9
16	7	32,0	476,5 [1]
17	7	42,0	477,45 [2]
18	8	4,0	477,15
19	8	14,0	477,5
20	8	28,0	477,5
21	8	41,9	482,4
22	8	51,0	489,05
23	8	60,8	490,95
24	9	12,0	494,65
25	9	36,0	494,35
26	9	51,0	484,1 [3]
27	10	1,0	488,25
28	10	10,0	479,3
29	10	19,0	478,45
30	10	29,0	476,65

Dritte Zeile.

Nr.	Min.	Sec.	Ablesung am Nonius
1	12	26,0	487,45
2	12	36,0	487,3
3	12	44,0	482,45
4	12	55,0	494,6
5	13	4,0	494,1
6	13	15,6	497,0
7	13	24,0	491,05
8	13	31,0	491,9
9	13	38,1	497,75
10	13	44,5	496,95

1) Magnet hat sich stark bewegt (um 1 Scalentheil).

2) Magnet hat sich wenig bewegt (um 0,2 Scalentheil).

In Bezug auf die Angabe der Zehntel-Secunden in der obigen Zusammenstellung sei bemerkt, dass dieselben nach dem Helligkeitsverhältnisse zweier auf der photographischen Platte bei dem gleichen Bilde erschienenen Secundenzahlen geschätzt sind (vgl. p. 1047).

Die zum Theil raschen Standänderungen am 4. Juli sind absichtlich durch Bewegungen eines Magneten in der Nähe des Magnetometers hervorgerufen (vgl. 1042). Um zu ermitteln, wie rasch man die Photographien bei Bewegungen des Magneten auf einander folgen lassen kann, wurden absichtlich constante Zeitintervalle nicht eingehalten.

Nr.	Min.	Sec.	Ablesung am Nonius
11	13	58,1	477,15 [1])
12	14	8,0	485,05
13	14	22,4	479,05
14	14	33,0	480,45
15	14	41,0	476,3
16	14	52,0	478,15
17	14	60,1	485,0
18	15	8,0	482,5
19	15	16,0	487,5 [1])
20	15	24,0	492,9
21	15	38,0	490,5
22	15	44,1	491,45
23	15	51,6	483,4 [1])
24	15	60,0	480,45
25	16	8,6	477,0
26	16	18,0	478,0
27	16	25,0	478,15
28	16	33,0	484,6 [1])
29	16	40,0	488,55
30	16	47,0	490,3
	Vierte Zeile.		
1	18	35,1	477,25
2	18	43,2	477,55
3	18	51,0	484,8 [2])
4	18	58,0	486,45
5	19	6,0	484,9
6	19	23,0	481,0
7	19	30,3	480,9
8	19	39,0	476,6
9	19	48,0	487,1
10	20	1,8	482,65
11	20	18,0	490,0
12	20	27,0	488,25
13	20	38,3	483,2
14	20	49,0	491,95
15	20	58,7	488,0
16	21	12,7	498,7 [1])
17	21	21,8	494,95
18	21	31,0	497,25
19	21	40,1	488,70
20	21	49,4	486,3
21	22	8,0	475,9 [1])
22	22	17,0	479,3 [2])
23	22	26,0	477,3
24	22	34,0	483,95
25	22	44,0	483,05
26	22	58,0	484,35
27	23	6,0	483,65
28	23	14,1	486,35
29	23	22,0	485,6
30	23	29,0	487,2
	Fünfte Zeile.		
1	25	8,1	487,0
2	25	20,0	484,25
3	25	29,0	482,45
4	25	37,4	483,2
5	25	46,0	483,7
6	25	58,0	478,2
7	26	5,2	480,65
8	26	13,0	477,2
9	26	21,0	483,0 [1])
10	26	29,0	486,1
11	26	45,0	488,3
12	26	55,5	490,0
13	27	6,0	491,9
14	27	13,4	491,65
15	27	23,0	487,9
16	27	35,0	485,2
17	27	42,8	486,4
18	27	50,0	483,5
19	27	57,4	483,5
20	28	7,0	478,8
21	28	26,0	479,5
22	28	33,2	479,75
23	28	42,0	477,3
24	28	51,0	484,7
25	28	60,0	482,0
26	29	14,0	487,3
27	29	22,8	485,1
28	29	32,0	493,0
29	29	41,0	494,6
30	29	51,0	497,6

Darmstadt, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, Juli 1894.

1) Magnet hat sich bewegt (um 0,5 Scalentheil).

2) Magnet hat sich wenig bewegt (um 0,2 Scalentheil).

Diese 150 Bilder nehmen auf der photographischen Platte nur ein Rechteck von nahe 39 mm Breite und 8 mm Höhe ein.

Digitized by Google

18. *Ueber die Selbstinduction in Eisendrähten; von Ignaz Klemenčič.*

(Vortag gehalten in der 5. Abtheilung der 66. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wien; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die einzelnen Stromfäden, in welche man sich den durch einen Leiter fliessenden Strom zerlegt denken kann, üben eine gegenseitige Induction aus, so dass man selbst in einem linear gespannten Draht beim Schliessen und Oeffnen des Primärstroms einen Extrastrom erhält. Der Coefficient der Selbstinduction, welcher die Stärke dieses Extrastroms bestimmt, hängt von der Länge und Dicke des Drahtes ab und ist insoweit eine constante Grösse. Neben diesen Factoren kommt aber auch die magnetische Permeabilität der Drahtsorte in Betracht; ja diese spielt bei der Selbstinduction in geraden Drähten aus stark magnetischen Metallen sogar die Hauptrolle. In einem magnetisirbaren Leiter werden die Molecularmagnete gedreht und gerichtet und zwar so, dass sie einer Grenzlage zustreben, bei welcher sie sämmtlich senkrecht zu den Stromfaden resp. zur Drahtaxe und circular um diese angeordnet sind. Der Draht wird durch den Strom in einen Zustand versetzt, welchen man den transversal- oder besser den circularmagnetischen Zustand nennt. Das Entstehen und Verschwinden dieses Zustandes erzeugt in der Richtung der Drahtaxe eine electromotorische Kraft, welche sich zu der von der gegenseitigen Induction der Stromfäden herrührenden addirt. Der Coefficient der Selbstinduction, welcher diesen Theil des Extrastroms bestimmt, ist jedoch keine constante Grösse, da die magnetische Permeabilität der Drahtsorte von der Stärke der magnetisirenden Kraft und diese selbst von der Stärke des durch den Draht geschickten Stromes abhängt. Falls sich die Permeabilität rings um die Axe so verhält, wie in der Richtung der Axe, welch' letztere ja schon vielfach untersucht wurde, so muss der Extrastrom viel rascher ansteigen als der Primärstrom. Der Fall der circularen Magne-

Digitized by Google

tisiung eines Drahtes ist von Kirchhoff[1]) theoretisch behandelt worden. Er hat berechnet, um wie viel der Selbstinductionscoefficient eines geradlinigen Drahts durch die circulare Permeabilität vermehrt wird. Seine Formeln geben uns ein Mittel an die Hand um aus dem Extrastrom die Susceptibilität in circularer Richtung zu bestimmen. Die Erscheinung der circularen Magnetisirung ist experimentell zuerst von Villari[2]) durch die Entdeckung der „Erschütterungsstöme transversal magnetisirter Eisenstäbe“ und von G. Wiedemann[3]) durch die Beobachtung der Inductionsströme, welche beim Tordiren eines circular magnetisirten Eisendrahtes entstehen, festgestellt worden. Ein Theil des circularen Magnetismus kann nämlich auch remanent bleiben. Erschüttert oder tordirt man nun den Stab oder Draht, so verschwindet dieser Theil und liefert dabei eine electromotorische Kraft in axialer Richtung. Das Auftreten eines Extrastomes infolge circularer Magnetisirung hat zuerst Herwig[4]) mittels der Wheatstone'schen Brückenanordnung constatirt. Die vier Zweige der Brücke enthielten linear gespannte Drähte, ein Zweig speciell wurde aus einem Eisendraht gebildet. Später hat Lorenz[5]) mit Brücke und Telephon den Selbstinductionscoefficienten eines 31 m langen 2,2 mm dicken Eisendrahts zu 2080 m bestimmt; seine Messung bezieht sich auf schwache Primärströme, deren Stärke nicht angegeben ist.

Um den Coefficienten der Selbstinduction in einem Eisendraht auszuwerthen, genügen dieselben Methoden wie für die Beobachtung dieser Grösse bei Rollen. Am vortheilhaftesten erweist sich in diesem Falle die Brückenanordnung, wobei ein Zweig durch den zu untersuchenden Draht gebildet wird. Die anderen Zweige müssen natürlich eine möglichst geringe Selbstinduction haben. Man kann schon bei Eisendrähten von 1 m Länge und 1—2 mm Dicke mit einem mässig empfindlichen Brückengalvanometer beim Schliessen und öffnen des Primärstromes kräftige Ausschläge infolge des Extrastromes nachweisen.

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **5.** p. 1. 1871.
2) Villari, Pogg. Ann. **126.** p. 85. 1865 und **137.** p. 569. 1869.
3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **129.** p. 616. 1867.
4) Herwig, Pogg. Ann. **153.** p. 115. 1874.
5) Lorenz, Wied. Ann. **7.** 1879.

Digitized by Google

Ich stellte mir nun zuächst die Aufgabe, zu untersuchen, wie der Extrastrom resp. der Coefficient der Selbstinduction in einem Eisendrahte mit dem Primärstrom ansteigt. Zu dieser Untersuchung wurden drei Drahtsorten herangezogen und zwar 1. ein gut ausgeglühter Eisendraht, 2. ein durch Zug gehärteter Eisendraht und 3. ein Bessemerstahldraht. Sämmtliche Drähte waren nahezu gleich dick (2 mm) und die verwendeten Stücke ungefähr 1 m lang.[1]) Die Brückenverzweigung war, wie Fig. 1 zeigt, hergestellt. Der zu untersuchende Eisendraht wurde stimmgabelförmig gebogen und zwischen den Punkten $A\,C$ eingeschaltet. Für die übrigen Zweige habe ich einen Messingdraht von entsprechender Dicke gewählt, dessen Widerstand pro Längeneinheit nahe mit jenem des Eisendrahtes übereinstimmte. Der Zweig $B\,C$, gleich lang wie $A\,C$, war also aus Messingdraht und so gebogen wie der Eisendraht. $A\,C$ und $B\,C$ waren an den beiden Seiten eines Brettes ganz symmetrisch befestigt und standen vertical in einem hohen mit Wasser gefüllten Glasgefässe. An die beiden Punkte A und B wurde ein etwas über 2 m langer Draht (von derselben Dicke wie in $B\,C$) angelöhtet und in der aus der Figur ersichtlichen Weise am Beobachtungstische festgelegt. Zwischen A und B kam das Galvanometer mit langsam schwingender Magnetnadel (8 Sec.), ein ziemlich empfindliches Instrument von Hartmann und Braun, dessen Rollen parallel geschaltet waren.

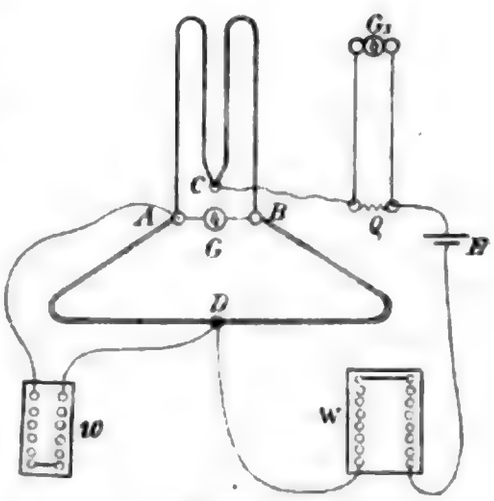


Fig. 1.

Der Batteriezweig, enthaltend das Element E und einen Widerstandskasten W, war mit einem Ende an C angeschlossen, das andere wurde in bekannter Weise am Messingdrahte hin und her geschoben und der Punkt D aufgesucht bei welchem das Galvanometer keinen Strom anzeigte; an diesem Punkte wurde es sodann angelöhtet. Da die Compensation nur bei einer bestimmten Temperatur vorhanden war, so musste

1) Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche ist in den Sitzber. der Wiener Akad. 103. p. 891. 1894. enthalten.

Digitized by Google

für alle Fälle noch ein grösserer Nebenschlusswiderstand $\varkappa$ zwischen A und D resp. B und D angebracht werden, um die Nadel in allen Fällen auf 0 bringen zu können. Zur Messung der Stromstärke im Batteriezweige diente ein Galvanometer, dessen Enden an den kleinen Widerstand ϱ (0,5 Ohm) gelegt waren. Die Angaben dieses Galvanometers wurden empirisch geaicht. Die AC und BC befanden sich wie gesagt im Wasser und waren dadurch vor raschen Temperaturschwankungen geschützt. Für den Theil ADB war eine grössere Vorsicht nicht nothwendig, denn eine kleine gleichmässige Erwärmung des ganzen Theils hatte durchaus keine Störung zur Folge; nur einseitige Temperaturänderungen mussten vermieden werden. Um solche zu verhindern, habe ich diesen Theil mit Papier und Tüchern gut zugedeckt.

In den Batteriezweig war auch ein Commutator eingeschaltet und es wurde immer so eingestellt, dass sich beim Commutiren keine Stellungsänderung der Nadel zeigte. Die electrodynamische Induction der einzelnen Brückenzweige auf sich selbst ist hier sehr klein und hebt sich in der Wirkung auf die Galvanometernadel nahezu auf (ein event. kleiner Ueberschuss in der einen Richtung wurde in Rechnung gezogen). Die Widerstände in den Brückenzweigen waren gegenüber dem Galvanometerwiderstande ziemlich klein und aus diesem Grunde wäre es besser gewesen, längere Drähte zu nehmen; doch wären dann Schwierigkeiten wegen der Constanthaltung der Temperatur entstanden. Aus gleichen Gründen habe ich es vermieden dem Eisendraht gegenüber wieder einen Eisendraht als Brückenzweig anzubringen, wodurch der Auschlag verdoppelt worden wäre.

Die genaue Abgleichung der Widerstände in den Brückenzweige war — wegen des hohen Temperaturcoefficienten der Drähte — ziemlich mühsam, sie musste aber selbstverständlich vor jeder Messung hergestellt werden. Wegen der Wärmemengen, welche durch den Primärstrom in den Brückenzweigen entwickelt wurden, konnte nicht mit Primärströmen von beliebiger Stärke gearbeitet werden. Das äusserste in dieser Beziehung war ein Primärstrom von ungefähr 6,5 Amp. im Batteriezweige.

Aus dem beim Commutiren erhaltenen halben Ausschlag des Galvanometers $\alpha/2$ wurde zunächst der Integralwerth der

Digitized by Google

im Eisen inducirten electromotorischen Kraft $\int e\,dt$ nach bekannten Formeln berechnet. Der Reductionsfactor des Galvanometers wurde mit Hilfe eines Clark'schen Elements und eines bekannten Widerstands bestimmt. Das Auftreten oder Verschwinden der circularen Magnetisirung wirkt wie eine Selbstinduction in dem betreffenden Zweige. Bezeichne ich mit S den Coefficienten dieser Selbstinduction, so bestimmt sich dessen Werth aus der Gleichung

$$(1) \qquad S i = \int e\,dt$$

wo i die Stromstärke im Eisendraht bezeichnet. In der nachfolgenden Tabelle I sind die Werthe von $\int e\,dt$ und die entsprechenden Strömstärken für die drei Drahtsorten verzeichnet.

Tabelle 1.

Eisen weich		Eisen hart		Bessemerstahl	
i	$\int e\,dt$	i	$\int e\,dt$	i	$\int e\,dt$
0,012	134	0,013	70	0,011	50
0,021	283	0,022	138	0,021	100
0,043	655	0,044	376	0,042	207
0,079	1678	0,082	803	0,077	400
0,116	3700	0,121	1450	0,111	614
0,134	5070	0,139	1790	0,127	693
0,218	15690	0,226	5400	0,201	1244
0,322	25480	0,334	13350	0,292	1835

i und $\int e\,dt$ sind in absoluten Einheiten angegeben.

In Fig. 2 ist der Zusammenhang dieser zwei Grössen graphisch dargestellt.

Die Werthe von $\int e\,dt$ steigen insgesammt rascher als die Stromstärke. Am meisten macht sich diese Thatsache beim weichen Eisen bemerkbar, am wenigsten beim Bessemerstahl. Unsere Erfahrungen über die Permeabilität dieser Drahtsorten lassen ja dies erwarten. Der Verlauf von $\int e\,dt$ ist zu vergleichen mit der Magnetisirungsintensität; so wie diese, strebt auch $\int e\,dt$ in unserem Falle einem Maximum zu.

In Tab. II sind die nach Formel 1 berechneten Werthe des Selbstinductionscoefficienten eingetragen (i und S wieder in absoluten Einheiten).

Die Rubrik unter V enthält die Angabe, wie vielmal der Selbstinductionscoefficient des Eisendrahts grösser ist als der eines gleich dimensionirten Drahtes aus einem nicht magnetisir-

Digitized by Google

baren Metall. Für die Berechnung habe ich die bekannte Formel für den Selbstinductionscoefficienten S_0 eines linear gespannten Drahts

$$S_0 = 2\,l\left(\log\frac{2\,l}{r\,c} - \frac{1}{4}\right)$$

benutzt. Darin bedeutet l die Länge, r den Radius des Drahtes. c habe ich $= e^{1/4}$ genommen, wo e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet. Diese Formel giebt für einen 1 m langen 2 mm dicken Draht den Werth $S_0 = 1180$ cm. Bei allen Drahtsorten steigt V mit der Stromstärke und strebt

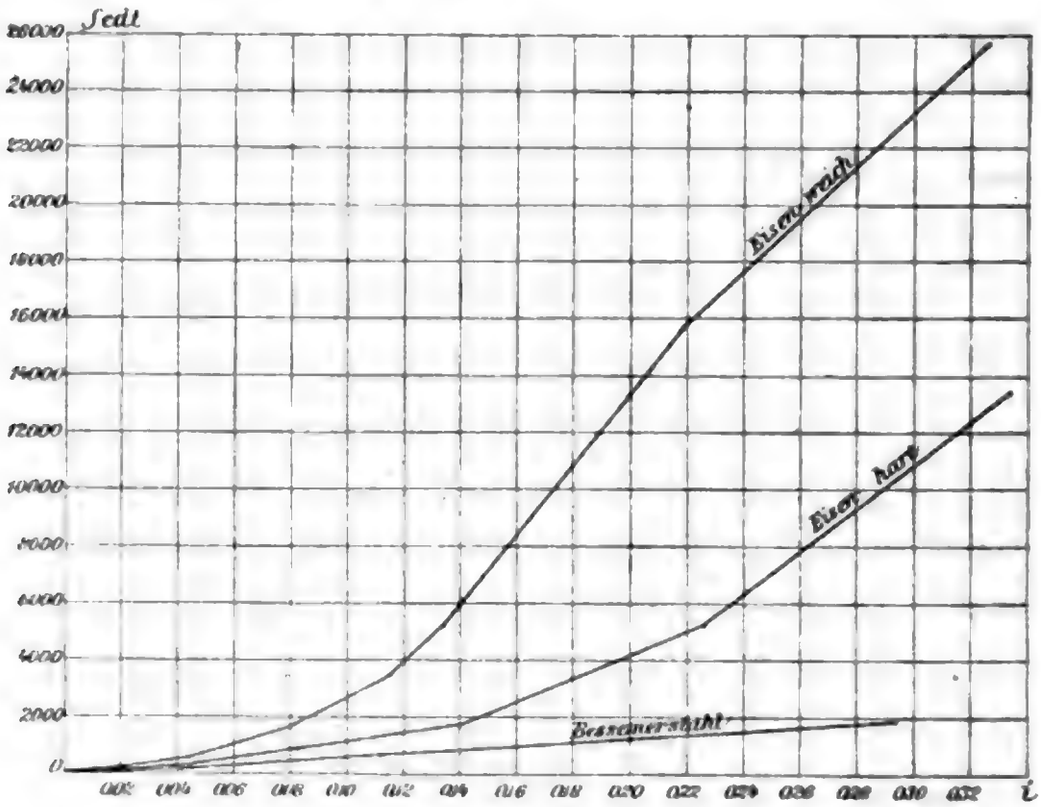


Fig. 2.

einem Maximum zu. Bei sehr starken Strömen würde V für weiches Eisen wohl den Werth 100 und der Selbstinductionscoefficient eines 1 m langen und 2 mm dicken weichen Eisendrahts mehr als 10^5, d. i. mehr als ein Kilometer erreichen. 100 Meter eines solchen Drahtes hätten unter diesen Umständen schon einen Coefficienten der Selbstinduction, wie er Spulen aus dickem Draht mit mässiger Windungszahl zukommt. Bei Bessemerstahl erreicht V nur geringe Werthe; aber auch da müsste es bei zunehmender Stromstärke einem Grenzwerthe zustreben, welcher wahrscheinlich dem des weichen Eisens nahezu gleich wäre. Freilich wäre es in Wirklichkeit ganz

Digitized by Google

unmöglich diesen Grenzwerth zu beobachten, da man Ströme anwenden müsste, unter deren Einflusse der Stahldraht wohl sofort schmelzen würde.

Tabelle II.

Eisen weich			Eisen hart			Bessemerstahl		
i	S	V	i	S	V	i	S	V
0,012	10890	9,2	0,013	5330	4,5	0,011	4320	3,7
0,021	13480	11,4	0,022	6140	5,2	0,021	4720	4,0
0,043	15340	13,0	0,044	8340	7,1	0,042	4820	4,1
0,079	21290	18,0	0,082	9690	8,2	0,077	5120	4,3
0,116	31760	26,9	0,121	11840	10,0	0.111	5460	4,6
0,134	37770	32,0	0,189	12730	10,8	0,127	5340	4,5
0,218	72090	61,1	0,226	23810	20,2	0,201	5970	5,1
0,322	79060	67,0	0,334	39870	34,0	0,292	6193	5,2

Kirchhoff hat (l. c.) berechnet, dass durch die circulare Magnetisirung der Selbstinductionscoefficient eines Drahtes um $2\pi kl$ erhöht wird. Darin bedeutet k die Susceptibilität der Drahtsorte und l die Länge des Drahtes. Wir haben also zusetzen

$$S = 2\pi kl \ldots \quad (2)$$

Mit Hülfe dieser Formel können wir für jede Stromstärke die entsprechende Susceptibilität k berechnen. Allein bei magnetischen Untersuchungen gibt man gewöhnlich den Zusammenhang zwischen magnetisirender Kraft und der Susceptibilität an. Hier aber ergeben sich einige Schwierigkeiten. Kirchhoff hat für die circulare magnetisirende Kraft H_a im Abstande a von der Drahtaxe den Werth

$$H_a = 2\pi au$$

berechnet, wo u die Stromdichtigkeit bedeutet.

Die circulare magnetisirende Kraft ist also innerhalb des Drahtes proportional dem Abstande von der Drahtaxe; sie ist in dieser $= 0$ und in der Peripherie ein Maximum $= 2i/r$, wo r den Radius des Drahtes bedeutet. Nun wissen wir aber aus den Beobachtungen über die Magnetisirung in axialer Richtung, dass die Susceptibilität mit der magnetisirenden Kraft variirt; dass sie insbesondere beim weichen Eisen anfänglich mit der magnetisirenden Kraft sehr rasch ansteigt. Aus der Formel 2 bekommen wir daher einen Mittelwerth von k, welcher nur bei den Drahtsorten mit geringer Permeabilität dem Mittelwerthe der magnetisirenden Kraft ent-

Digitized by Google

spricht. Beim weichen Eisen werden die so berechneten Werthe von k etwas zu gross sein für den Mittelwerth von H. Nichtsdestoweniger können wir an der Hand der Formel 2 auch für weiches Eisen folgende nicht uninteressante Frage beantworten. Wie verhält sich die Susceptibilität dieser Eisensorten in circularer zu der in axialer Richtung? Sind beide gleich oder ist eine grösser als die andere?

Zur Beantwortung dieser Frage habe ich nach Formel 2 aus den Daten der Tab. II die Werthe von k und den entsprechenden Mittelwerth der circular wirkenden magnetisirenden Kraft H_m berechnet. Den Werth H_m findet man, wenn

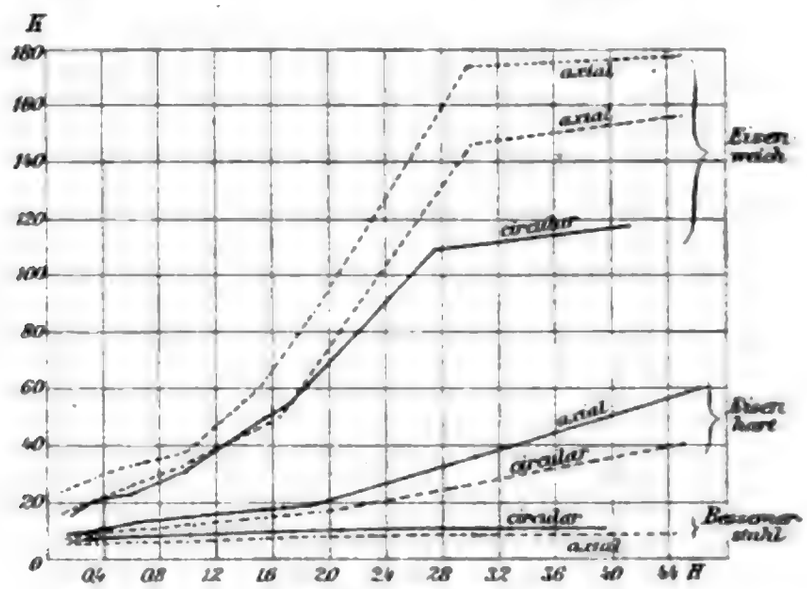


Fig. 3.

man alle H_a über den ganzen Querschnitt des Drahts summirt und durch den Querschnitt dividirt.

Weiter habe ich dieselben Drahtstücke, welche zur Untersuchung in der Wheatstone'schen Brücke dienten, auch bezüglich ihrer Magnetisirbarkeit in axialer Richtung untersucht. — Die zu diesem Zwecke verwendete Magnetisirungsspule hatte eine Länge von 121,5 cm, so dass ich den zu untersuchenden Drähten die Länge von 1 m belassen konnte. Die Secundärrolle befand sich über der Mitte des Drahtes. Als ballistisches Galvanometer diente dasselbe Instrument, welches früher in der Brücke eingeschaltet war.

In der nachfolgenden Tab. III sind die so bestimmten Werthe für die circulare und für die axiale Susceptibilität, so wie die entsprechenden Werthe der magnetisirenden Kräfte eingetragen. Für weiches Eisen habe ich in axialer Richtung

Digitized by Google

zweierlei Werthe von k erhalten; dieses wurde nämlich zuerst axial, dann circular und schliesslich wieder axial untersucht. Durch die verschiedenen mechanischen Deformationen, welchen der Draht beim Biegen, Gleichrichten, Löthen u. s. w. ausgesetzt war, sowie vielleicht auch durch die circulere Magnetisirung selbst, ist die axiale Permeabilität herabgesetzt worden. Auch beim harten Eisen ist diese Reihenfolge der Beobachtung eingehalten worden, doch ist bei diesem, ebenso wie beim Bessemerstahl die Permeabilität im Verlaufe der Versuche kaum alterirt worden.

Die in Tab. III enthaltenen Resultate sind in der Fig. 3 graphisch dargestellt.

Tabelle. III.

Eisen weich				Eisen hart				Bessemerstahl			
circular		axial		circular		axial		circular		axial	
H_m	k	H	k	H_m	k	H	k	H_m	k	H	k
0,16	16	0,12	23—17	0,17	8	0,12	7	0,15	6,9	0,12	6,2
0,27	20	0,31	26—21	0,29	9	0,31	9	0,28	7,6	0,31	5,9
0,54	23	0,63	32—27	0,60	13	0,62	10	0,57	7,7	0,58	6,0
1,00	32	0,95	39—32	1,10	14	0,96	12	1,03	8,2	0,94	6,2
1,48	48	1,54	61—46	1,63	18	1,54	15	1,49	8,7	1,55	6,2
1,71	57	1,85	85—61	1,88	19	1,83	16	1,71	8,6	1,84	6,3
2,76	108	2,91	178—143	3,04	36	2,91	25	2,70	9,6	2,90	6,6
4,1	118	4,45	177—155	4,49	60	4,44	41	3,93	9,9	4,43	7,1

Die Versuche lehren also, dass im allgemeinen die Permeabilität in circularer und axialer Richtung verschieden ist. Der Draht ist, wenn man sich so ausdrücken darf, magnetisch doppelbrechend. Beim weichen Eisendraht ist die Permeabilität rings um die Axe kleiner als in der Richtung der Axe. — Das Härten durch Zug setzt die axiale Permeabilität stärker herunter als die circulare, so dass bei unserem harten Eisendraht die Axialcurve unter die Circularcurve sinkt. Ebenso wie das harte Eisen verhält sich auch der Bessemerstahl.

Die Resultate dieser Versuche sind in Uebereinstimmung mit Messungen, welche Herwig[1]) gemacht hat. Er untersuchte Eisenröhren hinsichtlich ihrer Permeabilität in axialer und circularer Richtung und fand ebenfalls, dass dieselbe in den beiden Richtungen eine verschiedene ist.

1) Herwig, Pogg. Ann. **156.** p. 480. 1875.

Digitized by Google

19. *Zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten; Bemerkungen zu der Arbeit von Hrn. Quincke;* von *Th. Lohnstein.*

Im vorigen Bande dieser Annalen [1]) hat Hr. Quincke eine Arbeit veröffentlicht, die sich mit der alten Methode der Bestimmung der Capillaritätsconstanten durch Messung capillarer Steighöhen beschäftigt. Nr. 6 der Sätze, in denen er die Ergebnisse seiner Messungen zusammenfasst, lautet [2]): „Für die weiten Capillarröhren aus Jenaer Normalglas und englischem Flintglas findet man bei $18^0 = 7{,}846$ resp. 7,776 mg, also noch grösser, als mit den Methoden *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*. *i*, und *beinahe ebenso gross wie mit flachen Luftblasen*, die man als Messungen in sehr weiten Capillarröhren auffassen kann."

Demgegenüber möchte ich mir erlauben, auf zwei Arbeiten aufmerksam zu machen, welche, seit der letzten diesen Gegenstand betreffenden Publication Hrn. Quincke's [3]) vom J. 1886 erschienen, dessen in den gesperrt gedruckten Worten implicite enthaltene Ansicht zu widerlegen suchten und ihm entgangen zu sein scheinen.

Die erste derselben (1887 als Dissertation gedruckt), im Berliner physikalischen Institute ausgeführt, rührt von Hrn. Erich Sieg her und führt den Titel: „*Ueber die Bestimmung von Capillaritätsconstanten an Tropfen und Blasen*". Die andere Arbeit, vom Schreiber dieser Zeilen, ist im Auszuge im 44. Bande dieser Annalen [4]) mitgetheilt.

Aus der experimentellen Kritik, die Hr. Sieg an der Messmethode Quincke's übt, scheint mir zu folgen, dass dessen Bestimmungen der Höhe von Luftblasen mit einer Unsicherheit von mindestens 0,05 mm behaftet sind. Hr. Sieg unterzieht an der Hand einer Poisson'schen Formel ferner

1) Quincke, Wied. Ann. **52.** p. 1. 1894.
2) l. c. p. 16.
3) Quincke, Wied. Ann. **27.** p. 219—229. 1886.
4) Lohnstein, Wied. Ann. **44.** p. 52—73. 1891.

Digitized by Google

die Berechnungen Quincke's einer Besprechung und kommt zu demselben Ergebniss, wie vorher schon andere Autoren, dass die Correction, durch welche Hr. Quincke Tropfen von endlicher Breite auf unendlich breite umrechnet, unzulänglich ist. Aus *eigenen* Versuchen an Luftblasen in reinem luftfreien Wasser, bei denen die Methode der Messung bedeutend verfeinert ist, berechnete Sieg die Capillaritätsconstante zu 7,30.[1]) Bei längerem Stehenlassen einer solchen Luftblase findet er eine merkliche Vergrösserung der Oberflächenspannung, die er, gestützt auf weitere Versuche, mit der Absorption von Luft in Zusammenhang bringt. Aus der Uebereinstimmung seiner Zahlen mit denen, die viele Beobachter aus Steighöhenbeobachtungen gewonnen haben, schliesst er, dass der Randwinkel von reinem Wasser in Capillarröhren gleich 0 ist. Hr. Quincke hatte früher durch Vergleichung seiner Luftblasen- und Steighöhenbestimmungen diesen Winkel zwischen 10° und 30° geschätzt. In seiner neuesten Arbeit findet er durch eine directe Messung Werthe, die zwischen 3° und 9° liegen. Ich glaube, letztere Zahlen sprechen für die Richtigkeit der Anschauung, dass in Wirklichkeit der Randwinkel $= 0$ ist. Denn meiner Ansicht nach ist Hrn. Quincke's Messmethode nicht im Stande, den Randwinkel, falls derselbe den Werth 0 besitzt, als solchen zu constatiren, weil die Reflexion der Grenzstrahlen, die Hr. Quincke benutzt, dann in Räumen stattfindet, deren Dimensionen theilweise von der Ordnung der Lichtwellenlängen sind.[2]) Ob für solche Räume die Gesetze der geometrischen Optik noch so gelten, dass sie sich für *exacte* Winkelmessungen verwerthen lassen, ist zum mindesten zweifelhaft.

Meine eigene Arbeit[3]) enthält ebenfalls sowohl theoretische wie experimentelle Beiträge zu der in Rede stehenden Frage. — In seiner Arbeit vom J. 1886 sagt Hr. Quincke[4]): „Man

---

1) Sieg, Dissert. p. 29. 1887.

2) Die Entfernung einer unter dem Winkel 3° gegen die Röhrenwand geneigten Stelle der Kuppe (den Randwinkel = 0 vorausgesetzt) von der Röhrenwand ist ca. $r/800$; ist r, wie in einer von Hrn. Quincke benutzten Röhre, gleich 0,29 mm, so ergiebt sich hierfür 0,000360 mm.

3) Lohnstein, Wied. Ann. **44.** 1891 und Dissert. Berlin 1891.

4) Quincke, Wied. Ann. **27.** p. 222. 1886.

Digitized by Google

kann nämlich die Messungen an flachen Luftblasen von 100 mm Durchmesser benutzen, um genaue Bestimmungen der Capillaritätsconstanten von Wasser, Alkohol oder Lösungen von Salzen in diesen Flüssigkeiten zu erhalten, ohne zeitraubende und nicht ganz einwandfreie Correctionsrechnungen nöthig zu haben." Hr. Quincke hat meines Erachtens, wie es auch schon Hr. Sieg bemerkt hat[1]), nicht Recht, Luftblasen vom Durchmesser 100 mm als unendlich gross anzusehen, und sie demgemäss als Grundlage empirischer Correctionsrechnungen zu benutzen[2]; man muss ihm aber darin Recht geben, dass die gewöhnlich verwendeten Correctionsformeln nicht ganz einwandsfrei sind. Von diesem Fehler sind die Correctionsrechnungen frei, die ich in meiner erwähnten Arbeit angestellt habe. Mit Hülfe der dort erhaltenen Formeln bin ich in der Lage, darzuthun, dass die Beobachtungsergebnisse von Hrn. Quincke, *richtig verwerthet*, durchaus keine erhebliche Abweichung von den aus Steighöhen gewonnenen Zahlen zeigen.

Mit Rücksicht auf die Kürze meiner früheren Mittheilungen in diesen Annalen sei es mir gestattet, die damals unterdrückten mathematischen Hülfssätze zur Vervollständigung des Beweises meiner Formeln wenigstens anzugeben und gleichzeitig noch einige neue Entwickelungen hinzuzufügen.

Es sei σ_1 das specifische Gewicht der Flüssigkeit. σ_2 die Dichte des mit ihr in Berührung befindlichen Gases, g die Beschleunigung der Schwere, A_{12} die Constante der an der Grenzfläche wirkenden Capillarkräfte, in absolutem Maasse gemessen. Die Gestalt der Flüssigkeitsoberfläche ist dann bekanntlich durch die partielle Differentialgleichung

$$A_{12}\left(\frac{1}{\varrho_1}+\frac{1}{\varrho_2}\right)=g\,(h+y)\,(\sigma_1-\sigma_2)$$

bestimmt, in welcher ϱ_1 und ϱ_2 die beiden Halbmesser der Hauptkrümmungen in einem Punkte der Fläche bedeuten. h ist eine Constante, deren Werth nach Festlegung der Horizontalebene $y=0$ von den Grenzbedingungen abhängt. Setzt man

$$a^2=\frac{2\,A_{12}}{g\,(\sigma_1-\sigma_2)},$$

1) Sieg, Dissert. p. 12. 1887.
2) Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 354. 1877.

Digitized by Google

so ist a^2 die „specifische Cohäsion“ Hrn. Quincke's, und $\frac{1}{2}a^2(\sigma_1 - \sigma_2)$ die gewöhnlich als Capillaritätsconstante schlechthin bezeichnete Grösse.

Für Rotationsflächen geht die partielle Differentialgleichung über in die bekannte Form:

$$\text{(A)} \qquad \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} + \frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}} = \frac{2}{a^2}(h+y),$$

in welcher x die Entfernung des betreffenden Punktes der Fläche von der Rotationsaxe bedeutet. Diese Differentialgleichung erfordert je nach den Krümmungsverhältnissen der Fläche wesentlich andere Behandlungen. Für Tropfen und Luftblasen hat sie dieselbe Form, falls das Coordinatensystem so gewählt wird, dass der Nullpunkt mit der Kuppe des Tropfens, resp. mit dem tiefsten Punkte der Luftblase zusammenfällt. Die Gestalt der Flächen ist also, wie bekannt, in beiden Fällen dieselbe. Was die physikalische Bedeutung der Constante h anlangt, so entspricht sie der Steighöhe in dem Fall der Capillarröhren. Sie hat einen positiven Werth, wenn das Coordinatensystem so gewählt ist, dass y für jeden Punkt der Fläche positiv ist. a^2/h bezeichnet den gemeinsamen Werth der beiden Hauptkrümmungsradien in der Kuppe.

Von der Differentialgleichung (A) habe ich in meiner Dissertation zunächst folgende Sätze bewiesen:

1. y lässt sich in der Umgebung von $x = 0$ durch eine Potenzreihe befriedigen, deren Coefficienten sämmtlich positiv sind;

2. dasselbe gilt von der Function

$$\frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}};$$

3. diese Potenzreihen convergiren noch für $x = r$, wenn r die Abscisse ist, für welche $y' = \infty$.

Ferner benutze ich folgenden Hülfssatz[2]): Ist $f(\xi)$ eine Function der reellen Variabeln ξ, welche von 0 bis x nebst allen ihren Ableitungen bis zur $(n+1)$ten einschliesslich

1) Lohnstein, Diss. p. 9—12. 1891.

2) l. c. p. 10.

positiv ist, und welche für $\xi = 0$ von der $n$ten Ordnung verschwindet, so ist

$$\int_0^x f(\xi)\, d\xi < \frac{x}{n+1} f(x).$$

Endlich zeige ich noch, dass die zweite Ableitung der Function

$$\frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}} = \frac{\sin\vartheta}{x}$$

nach y von $x = 0$ bis $x = r$ beständig negativ ist.[1])

Durch eine erste Integration folgt aus (A):

$$1 - \cos\vartheta + \int_0^y \frac{\sin\vartheta}{x}\, dy = \frac{y^2 + 2hy}{a^2}.$$

Um einen annähernden Werth des Integrals

$$\int_0^y \frac{\sin\vartheta}{x}\, dy$$

zu ermitteln, schliessen wir dasselbe in Grenzen ein. ϑ sei $\leqq(\pi/2)$. $\sin\vartheta/x$, als Function von y betrachtet, wird im Integrationsintervall nur wachsen, da es, wie y, durch eine Potenzreihe von x mit nur positiven Coefficienten dargestellt ist. Da aber $d^2(\sin\vartheta/x)/dy^2$ negativ ist, so wird die Curve CB, welche $\sin\vartheta/x$ als Function von y mit letzterem als Abscisse darstellt, ihre Concavität der Abscissenaxe zukehren (Fig. 1). Aus der geometrischen Bedeutung des Integrals

$$\int_0^y \frac{\sin\vartheta}{x}\, dy$$

als Flächenstück folgt dann unmittelbar, dass

$$\int_0^y \frac{\sin\vartheta}{x}\, dy > \frac{y}{2}\left(\frac{h}{a^2} + \frac{\sin\vartheta}{x}\right),$$

1) Lohnstein, Dissert. p. 12—13. 1891.

Digitized by Google

da

$$\lim_{y=0} \frac{\sin \vartheta}{x} = \lim_{x=0} \frac{\sin \vartheta}{x} = \frac{h}{a^2}$$

ist. Hieraus folgt weiter:

$$\frac{y^2 + 2hy}{a^2} > 1 - \cos \vartheta + \frac{y}{2}\left(\frac{h}{a^2} + \frac{\sin \vartheta}{x}\right),$$

oder:

$$\text{(I)} \qquad a^2 < \frac{y^2 + \frac{3}{2} h y}{1 - \cos \vartheta + \frac{y}{2x} \sin \vartheta}.$$

In ähnlicher Weise können wir auch eine untere Grenze für a^2 ableiten. Ziehen wir in den Punkten, die zu den Abscissenwerthen 0 und y gehören, Tangenten, so bestimmen letztere mit den zugehörigen Ordinaten und der Abscissenaxe das Fünfeck $OCDBA$ (Fig. 1), welches, wie ohne weiteres ein Blick auf die Figur lehrt, grösser ist als das Flächenstück, welches das Integral

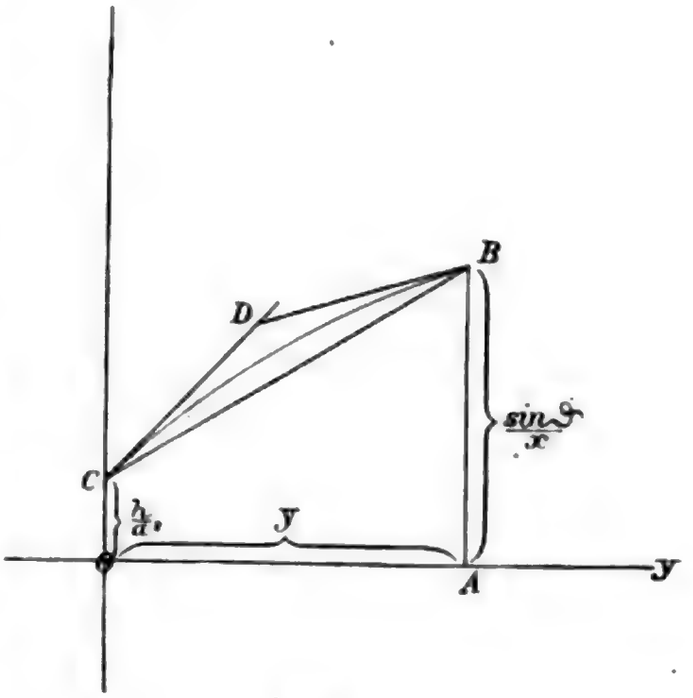


Fig. 1.

$$\int_0^y \frac{\sin \vartheta}{x}\, dy$$

darstellt. Der mathematische Ausdruck für die Fläche des Fünfecks $OCDBA$ ist ziemlich complicirt, wenn $\vartheta \leqq \pi/2$; für $\vartheta = \pi/2$ vereinfacht er sich beträchtlich, und für letzteren Fall, in welchem y mit y_0, x mit r bezeichnet werden soll, findet man auf diese Weise:

$$\text{(II)} \qquad a^2 > \frac{(y_0 + h)^2}{1 + \frac{y_0 + 2h}{r} - \frac{a^2}{r^2}}.$$

Ehe wir die Beziehungen I und II praktisch verwerthen können, haben wir uns noch mit der in ihnen auftretenden Grösse h zu beschäftigen. Für relativ grosse Werthe von r, wie sie für unseren Zweck in Betracht kommen, ist h bekanntlich sehr klein; die folgende Betrachtung wird zeigen, dass es wie eine Exponentialfunction abnimmt. Da eine strenge Berechnung mit fast unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden ist, so begnügen wir uns auch hier mit der Aufstellung von Grenzen. Dazu müssen wir noch einige Beziehungen aus der Differentialgleichung (A) ableiten. Aus derselben folgt:

$$x \sin \vartheta = \frac{2}{a^2} \int_0^x x\,(y + h)\,dx < \frac{h}{a^2}\, x^2 + \frac{x^2\, y}{2\, a^2}$$

(vgl. den oben mitgetheilten Hülfssatz); demnach:

$$\int_0^y \frac{\sin \vartheta}{x}\, dy < \frac{h}{a^2}\, y + \frac{y^2}{4\, a^2},$$

mithin

(IIIa) $$a^2 > \frac{\frac{3}{4}\, y^2 + h\, y}{1 - \cos \vartheta}.$$

Andererseits ist

$$\frac{\sin \vartheta}{x} > \frac{h}{a^2},$$

mithin

(IIIb) $$a^2 < \frac{y^2 + h\, y}{1 - \cos \vartheta}.$$

Aus (IIIb) folgt:

$$\operatorname{ctg} \vartheta = \frac{dx}{dy} > \frac{a^2 - y^2 - h\, y}{\sqrt{(y^2 + h\, y)\,(2\, a^2 - y^2 - h\, y)}},$$

also

$$x < \int_0^y \frac{a^2 - y^2 - h\, y}{\sqrt{(y^2 + h\, y)\,(2\, a^2 - y^2 - h\, y)}}\, dy.$$

Um diesen Ausdruck weiter zu entwickeln, bemerken wir, dass

$$-\int_0^y \frac{(y^2 + h\, y)\, dy}{\sqrt{(y^2 + h\, y)\,(2\, a^2 - y^2 - h\, y)}} > -\int_0^y \frac{y + \frac{h}{2}}{\sqrt{2\, a^2 - y^2 - h\, y}}\, dy$$

$$= -\, a \left(\sqrt{2} - \sqrt{2 - \frac{y^2 + h\, y}{a^2}} \right);$$

Digitized by Google

$$\int_0^y \frac{a^2\,dy}{\sqrt{(y^2+hy)(2a^2-y^2-hy)}} = \int_0^y \frac{a\,dy}{\sqrt{2y(y+h)}}$$

$$+\int_0^y \frac{a}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{4}\frac{\sqrt{y(y+h)}}{a^2}+\ldots\right)dy.$$

Da nun die in dem zweiten der vorstehenden Integrale rechts auftretende Entwickelung nur positive Coefficienten enthält, so verkleinert man sie, wenn man in ihr $h=0$ setzt; dadurch wird die Integration leicht ausführbar und man erhält so:

$$x + a\left(\sqrt{2}-\sqrt{2-\frac{y^2+hy}{a^2}}\right) > \frac{a}{\sqrt{2}}\log\frac{4\sqrt{y(y+h)}+4y+2h}{h\left(1+\sqrt{1-\frac{y^2}{2a^2}}\right)}$$

$$> \frac{a^2}{\sqrt{2}}\log\frac{8y}{h\left(1+\sqrt{1-\frac{y^2}{2a^2}}\right)},$$

demnach

$$\text{(IVa)} \qquad h > \frac{8y}{1+\sqrt{1-\frac{y^2}{2a^2}}}\,e^{-\frac{x\sqrt{2}}{a}-2+2\sqrt{1-\frac{y^2+hy}{a^2}}}$$

In ganz ähnlicher Weise folgt aus (IIIa):

$$\text{(IVb)} \qquad h < \frac{6y+4h}{1+\sqrt{1-\frac{3}{8}\frac{(y+\frac{2}{3}h)^2}{a^2}}}\,e^{-\frac{x\sqrt{6}}{2a}-2+2\sqrt{1-\frac{3}{8}\frac{y^2}{a^2}}}$$

Das Formelsystem (I), (II), (IVa), (IVb), bei dessen Ableitung keine nicht streng bewiesene Annahme gemacht ist, gestattet uns nun, aus Versuchen an Tropfen und Blasen die Capillaritätsconstante mit einer Annäherung zu berechnen, die sich ihrem Grade nach einigermaassen übersehen lässt.

In drei von Hrn. Quincke angestellten Beobachtungen war bei $\vartheta = \pi/2$:

1. $r = 9\,\text{mm}$, $y_0 = 4{,}112\,\text{mm}$;
2. $r = 25\,\text{mm}$, $y_0 = 4{,}096\,\text{mm}$;
3. $r = 50\,\text{mm}$, $y_0 = 3{,}975\,\text{mm}$.

Aus (IVa) und (IVb) folgt für diese Fälle der Reihe nach:

1. $0{,}304\,\text{mm} < h < 0{,}563\,\text{mm}$;
2. $0{,}0011\,\text{mm} < h < 0{,}0032\,\text{mm}$;
3. $0{,}0000001\,\text{mm} < h < 0{,}0000013\,\text{mm}$.

Verwenden wir zur Berechnung die Mittelwerthe der beiden Grenzen von h, so finden wir für a^2 aus (I) und (II):

1. $r = 9\,\text{mm}$, $y_0 = 4{,}112\,\text{mm}$, $7{,}53 < \frac{1}{2}a^2(\sigma_1 - \sigma_2) < 7{,}95$;
2. $r = 25\,\text{mm}$, $y_0 = 4{,}096\,\text{mm}$, $7{,}36 < \frac{1}{2}a^2(\sigma_1 - \sigma_2) < 7{,}75$;
3. $r = 50\,\text{mm}$, $y_0 = 3{,}975\,\text{mm}$, $7{,}35 < \frac{1}{2}a^2(\sigma_1 - \sigma_2) < 7{,}59$.

Nehmen wir die Mittelwerthe, welche von den wahren jedenfalls nicht sehr abweichen, so finden wir:

$$\tfrac{1}{2}a^2(\sigma_1 - \sigma_2) = 7{,}74;\ 7{,}55;\ 7{,}47.$$

Hr. Quincke berechnet dagegen in diesen Fällen:

$$\tfrac{1}{2}a^2(\sigma_1 - \sigma_2) = 8{,}45;\ 8{,}37;\ 7{,}88.$$

Selbst in dem Falle des von ihm als unendlich gross betrachteten Tropfens beträgt der Fehler noch über 5 Proc.

Es ergiebt sich somit, dass die von Hrn. Quincke an Luftblasen ausgeführten Messungen, richtig verwerthet, Zahlen für die Capillaritätsconstante ergeben, welche durchaus in den Rahmen der nach anderen Methoden ermittelten Werthe fallen. Die Differenzen der einzelnen Beobachtungen selbst erklären sich hinreichend aus dem eingangs über die Messung der Tropfenhöhe im Anschluss an Hrn. Sieg Bemerkten.

Für Werthe von h, die so klein sind, wie in dem letzten der vorstehend berechneten drei Beispiele, lässt sich noch eine andere Methode der Berechnung anwenden, die allerdings umständlicher ist, aber viel genauere Resultate liefert. Es ist:

$$\int_0^y \frac{\sin\vartheta}{x}\,dy = \frac{\int_0^y \sin\vartheta\,dy}{x} + \int_0^x \left(\frac{dx}{x^2}\int_0^y \sin\vartheta\,dy\right) > \frac{1}{x}\int_0^y \sin\vartheta\,dy$$

$\int_0^y \sin\vartheta\,dy$ lässt sich in eine Potenzreihe als Function von x entwickeln, die nur ungerade Potenzen enthält und mit x^3 be-

Digitized by Google

ginnt; aus den früher angeführten Sätzen folgt ferner, dass ihre Coefficienten positiv sind. Setzt man demgemäss:

$$\int_0^y \sin\vartheta\, dy = d_3 x^3 + d_5 x^5 + \ldots\ldots,$$

so ergiebt sich mit Benutzung des früher citirten Hülfssatzes:

$$\int_0^y \frac{\sin\vartheta}{x}\, dy < \frac{2k+3}{2k+2}\,\frac{1}{x}\int_8^y \sin\vartheta\, dy + \frac{1}{2}\,\frac{k}{k+1}\, d_3 x^2 + \frac{1}{4}\,\frac{k-1}{k+1}\, d_5 x^4$$

$$+ \frac{1}{6}\,\frac{k-2}{k+1}\, d_7 x^6 + \ldots + \frac{1}{2k}\,\frac{1}{k+1}\, d_{2k+1} x^{2k}.$$

k kann hier jeden ganzzahligen Werth besitzen. Die d_3, d_5 ... sind ganze Functionen von h, die mit der zweiten Potenz beginnen. Man wählt k möglichst gross, aber nur so gross, dass man sicher ist, dass die Summe

$$\frac{1}{2}\,\frac{k}{k+1}\, d_3 x^2 + \frac{1}{4}\,\frac{k-1}{k+1}\, d_5 x^4 + \ldots + \frac{1}{2k}\,\frac{1}{k+1}\, d_{2k+1} x^{2k}$$

vernachlässigt werden kann. Wie ich mich durch Ausrechnung der d-Coefficienten in dem Beispiel (3) unter Zugrundelegung des grösseren Grenzwerthes von h überzeugt habe, hat diese Summe für $k = 6$ noch keinen Einfluss, der das Resultat, falls man sich mit zwei Decimalstellen nach dem Komma bei der Angabe der Capillaritätsconstante begnügt, beeinflusst. Für solche Fälle ist also

$$\int_0^y \frac{\sin\vartheta}{x}\, dy < \frac{2k+3}{2k+2}\,\frac{1}{x}\int_0^y \sin\vartheta\, dy.$$

Es ist nunmehr das Integral $\int_0^y \sin\vartheta\, dy$ zu berechnen. Dabei soll der Einfachheit halber von vorneherein $h = 0$ gesetzt werden; ferner müssen wir uns auch hier auf die Ermittelung einer oberen und einer unteren Grenze beschränken. Es ist

$$1 - \cos\vartheta + \frac{y}{2x}\sin\vartheta < \frac{y^2}{a^2}$$

$$1 - \cos\vartheta + \frac{y}{x}\sin\vartheta > \frac{y^2}{a^2},$$

Digitized by Google

demnach

$$\sin\vartheta > \frac{-\frac{y}{x}\left(1-\frac{y^2}{a^2}\right)+\sqrt{\frac{y^2}{a^2}\left(2-\frac{y^2}{a^2}\right)+\frac{y^2}{x^2}}}{1+\frac{y^2}{x^2}}$$

$$\sin\vartheta < \frac{-\frac{y}{2x}\left(1-\frac{y^2}{a^2}\right)+\sqrt{\frac{y^2}{a^2}\left(2-\frac{y^2}{a^2}\right)+\frac{y^2}{4a^2}}}{1+\frac{y^2}{4x^2}}$$

Nach einigen Vereinfachungen, die sämtlich in dem Sinne eingeführt sind, dass die betreffenden Ungleichheiten a potiori gelten, folgt hieraus

$$\int_0^y \sin\vartheta\, dy > -\frac{y^2}{x}+\frac{y^4}{4a^2x}+\frac{1}{3a^2}\left(1-\frac{y^2}{x^2}\right)\left(\sqrt{2a^2}^3-\sqrt{2a^2-y^2}^3\right)$$

$$\int_0^y \sin\vartheta\, dy < -\frac{3y^2}{8x}+\frac{y^4}{6a^2x}+\frac{1}{3a^2}\left(\sqrt{2a^2}^3-\sqrt{2a^2-y^2}^3\right)$$
$$+\frac{1}{8}\frac{y^2}{x^2}\left(a\sqrt{2}-\sqrt{2a^2-y^2}\right)$$

Wir wollen diese beiden Grenzen für unser obiges Beispiel (3) numerisch berechnen. a^2 soll dabei gleich 15 angenommen werden. Man findet

$$2{,}22\,\text{mm} < \int_0^y \sin\vartheta\, dy < 2{,}48\,\text{mm}.$$

$$a^2 < \frac{15{,}80}{1+\frac{2{,}22}{50}} = 15.13$$

$$a^2 > \frac{15{,}80}{1+\frac{2{,}66}{50}} = 15{,}00$$

Hiernach würden sich Grenzen für die Capillaritätsconstanten 7,49 und 7,55 ergeben, was mit dem oben für dieses Beispiel ermittelten Resultat in befriedigender Uebereinstimmung ist.

In meiner oben erwähnten Arbeit [1]) habe ich endlich kurz eine Methode zur Bestimmung der Capillaritätsconstante auseinandergesetzt, welche gewissermassen eine Modifikation der Methode des Herrn Quincke darstellt. Sie hat den Vorzug,

1) Wied. Ann. **44.** p. 57—61. 1891.

dass sie ungemein leicht ausführbar ist, wenig Zeit und relativ einfache instrumentelle Hülfsmittel erfordert. Wie die in meiner Dissertation [1]) niedergelegten Tabellen ausweisen, steht sie an Genauigkeit den bekannten Methoden ebenbürtig zur Seite. Der Umstand, dass in der kurzen Mittheilung im 44. Bande dieser Annalen keine Zeichnung beigegeben wurde und dass ferner keine Tabellen abgedruckt waren, hat wahrscheinlich ihr Bekanntwerden verhindert. Ich möchte daher, im übrigen auf die Beschreibung a. a. O. verweisend, nebenstehend die kleine Zeichnung (Fig. 2) geben, welche den gesammten Apparat darstellt. Der Halbmesser des Cylinders wird zweckmässig $> 6\,a$ gewählt, weil dann der Einfluss der nicht so genau zu ermittelnden Grösse h gegenüber den von den Messungen herrührenden Fehlerquellen verschwindet. Die beiden aus einem Versuch für $H/2$ nach den oben dargelegten Principien zu berechneten Grenzen liegen um so näher zusammen, je näher ϑ einem rechten Winkel kommt. Schon für $\vartheta = 70^0$ liegen sie übrigens so nah bei einander, dass ihr Mittelwerth als wahrer Werth der Capillaritätsconstante genommen werden kann. So wurde z. B. beobachtet (vgl. die Bezeichnungen meiner früheren Abhandlung):

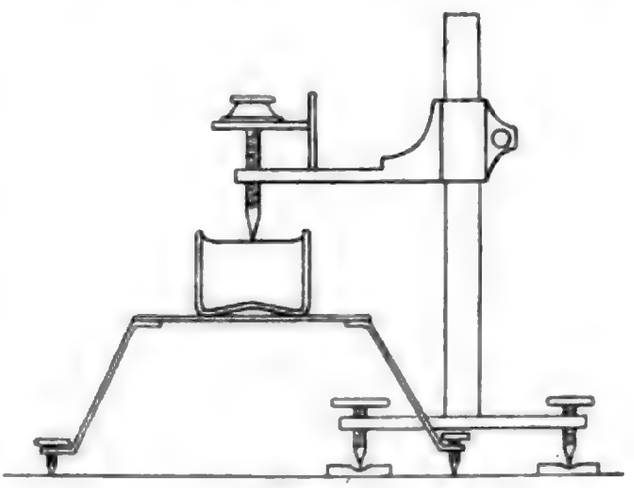


Fig. 2.

$G = 4205$ mgr, $y = 3{,}210$ mm, $r = 22{,}699$ mm, Temperatur: 13°.

Hieraus berechnete sich:

$$7{,}49 < \frac{H}{2} < 7{,}58\,; \quad \frac{H}{2} = 7{,}54\,.$$

Auch als Gesammtmittel aller Messungen für das von mir benutzte (nicht ausgekochte) destillirte Wasser fand ich damals $H/2 = 7{,}54$.

1) Lohnstein, Diss. p. 22—23. 1891.

Berlin, September 1894.

20. *Ueber Elasticität von Gelatinelösungen; von Erwin Fraas.*

§ 1. Einleitung.

Bei Untersuchung der elastischen Verhältnisse, insbesondere der elastischen Nachwirkung, ist es, um sichere, leicht deutbare Resultate zu erhalten, wesentlich, dass die untersuchten isotropen Körper wirklich homogen und isotrop sind. Dies ist bei Metallen bekanntlich kaum zu erreichen. Glas und Kautschuk sind ihrer Zusammensetzung nach keine einfachen Substanzen.

Ich habe daher auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann unternommen, zu untersuchen, in wie weit sich Mischungen von Gelatine mit Wasser, d. h. Substanzen von homogener und bestimmter Beschaffenheit, zu solchen Untersuchungen eignen.

Einzelne Versuche hierüber liegen von R. Maurer[1]) vor, die jedoch ein anderes Ziel verfolgten.

Zunächst wollte ich den Einfluss der Concentration von Gelatinelösungen auf die Elasticitätscoëfficienten untersuchen.

Gleich bei den Vorversuchen zeigte sich aber, dass vor Allem ein anderer wichtiger Einfluss studirt werden müsse, der bisher fast ganz ausser Rechnung geblieben war.

Messungen an frisch hergestellten Gelatinelösungen lieferten nämlich auffällig schwankende Werthe für die Elasticitätscoefficienten; sie zeigten Abweichungen, die unmöglich auf Fehlern in der Beobachtungsmethode beruhen konnten.

Der Grund war, dass frisch hergestellte Lösungen gleich nach dem Erkalten und Erstarren gar keinen bestimmten Endzustand darstellen, sondern dass dieselben nach dem Erkalten bei constanter Temperatur mit der Zeit ganz bedeutende Aenderungen erfahren.

Die Erforschung dieser Veränderungen musste die erste Aufgabe sein.

1) R. Maurer, Wied. Ann. 28. p. 628. 1886.

Erst nach ihrer Klarlegung konnten Untersuchungen über den Einfluss der Concentration angestellt werden, sowie über den Einfluss, den ein Zusatz von verschiedenen Substanzen Nichtelektrolyten und Elektrolyten zu den Gelatinelösungen auf ihre Elasticitätsverhältnisse ausübt, und endlich die Elasticitätscoefficienten selbst bestimmt werden.

Bekanntlich sind alle Gestaltsänderungen an einem isotropen festen Körper durch zwei Grössen bestimmt, z. B. durch den Elasticitätscoefficienten ε, und das Verhältniss μ von Quercontraction zu Längsdilatation für unendlich kleine Gestaltsänderungen.

Hr. Prof. E. Wiedemann[1]) und später Maurer[2]) haben für wässerige Gelatine gezeigt, dass das Volumen bei den Dehnungen keine Veränderung erfährt, dass also $\mu = 0{,}5$ ist.

Versuche am Schlüsse dieser Arbeit bestätigen dieses Resultat sowohl für reine Gelatinelösung, wie auch für den Fall, dass verschiedene Substanzen den Lösungen zugefügt wurden.

Zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften der Gelatinelösungen genügte daher die Ermittelung des Elasticitätscoëfficienten.

§ 2. Apparat und Beobachtungsmethode.

a) Herstellung der Lösungen.

Zur Herstellung der Gelatinelösungen wurden abgewogene Mengen von reinster weisser Gelatine in Glaskölbchen von 100 ccm gebracht und bis zum Aichstrich am Flaschenhalse mit Wasser übergossen. Das Kölbchen wurde im Wasserbade, oder, um möglichst alle Luftblasen zu entfernen, im Salzwasserbade erhitzt, und die Gelatine unter fortgesetztem Rühren mit einem Glasstabe gelöst. Die bei den späteren Versuchen der Gelatine zugesetzten Substanzen wurden in abgewogenen, resp. abgemessenen Mengen in die Kölbchen gebracht, zunächst in Wasser gelöst und dann erst die Gelatine zugefügt, und das Kölbchen bis zur Marke aufgefüllt. Die zu untersuchenden Bänder und Stangen wurden erst gegossen, wenn die Lösungen klar, homogen und frei von Luftblasen waren.

1) E. Wiedemann, Verhandl. d. physik Gesellschaft. p. 45. Berlin, 24. October 1884.

2) R. Maurer, Wiedem. Ann. 28. p. 628. 1886.

Digitized by Google

Etwa verdampfendes Wasser wurde kurz vor dem Giessen durch Aufgiessen mit gleich heissem Wasser bis zur Marke wieder ersetzt.

b) Herstellung der Gelatinebänder und Stangen.

Die bei den ersten Vorversuchen verwendeten, in viereckigen gläsernen Trögen gegossenen Bänder von ca. 2 cm Breite, 3 cm Dicke und 25 cm Länge eigneten sich nicht zu genauen Messungen. Insbesondere trockneten die Kanten schnell ein und wurden hart; bei selten constantem Zustand trat an ihnen leicht ein Reissen des Bandes ein. Ferner war infolge der Art der Herstellung der Querschnitt für jedes Band ein anderer und musste jedes Mal neu ermittelt werden. Alles das wurde vermieden bei Anwendung von cylindrischen Stäben, die in Hohlformen von stets gleichem kreisförmigen Querschnitt folgendermaassen hergestellt waren. Messingröhren vom Radius $r = 7{,}85$ mm und der Länge $l = 30$ cm wurden ihrer Längsrichtung nach in zwei Hälften zerschnitten. Vermittelst einiger übergeschobener Drahtringe wurden sie wieder zusammengefügt, mit Papierstreifen verklebt, an einem Ende mit einem Kork geschlossen und vertical aufgestellt. Um das Ankleben der Gelatine im Innern zu vermeiden, waren die Innenwände vorher mit Olivenöl eingerieben. In diese Formen wurden die Lösungen gegossen. Die nach dem Erkalten aus den auseinander genommenen Formen erhaltenen Stangen hatten eine vollkommen glatte Oberfläche. Sie hatten alle den gleichen Querschnitt 193,6 qmm und wurden mit Nummern I, II, III ... versehen.

c) Beobachtungsmethode.

Die Elasticitätscoëfficienten wurden durch Dehnungsbeobachtungen bestimmt. Bekanntlich ist die Dehnung λ eines Stabes vom Querschnitt q und der Länge L unter dem Einfluss einer Kraft P

$$\lambda = \varepsilon \cdot \frac{PL}{q},$$

wo ε den Elasticitätscoëfficienten bedeutet. Hat, wie bei den folgenden Versuchen, L und q stets denselben Werth, so sind für gleiche dehnende Gewichte die Elasticitätscoëfficienten den Dehnungen proportional, und man kann diese selbst den Betrachtungen zu Grunde legen.

Digitized by Google

d) Apparat.

Der Apparat war folgender: An einer der festen Mauern des Institutes war ein Holzkasten *X* mit Glasthür *G* befestigt (Fig. 1). Neben dem eisernen Hauptträger *T*, welcher einmal den Kasten trug und ferner zum Aufhängen der Gelatinestangen benutzt wurde, stand vertical eine in Millimeter getheilte Spiegelglasscala *S*. Auf derselben spielten als Indices zwei feine Nadeln *J*, die in einem gegenseitigen Abstande von 180 mm senkrecht zur Längsaxe in die Gelatinestangen eingesteckt waren, und zwar in möglichst gleichen Abständen

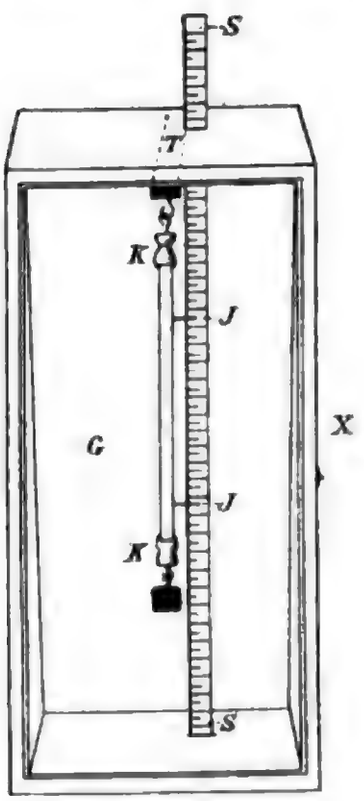


Fig. 1.

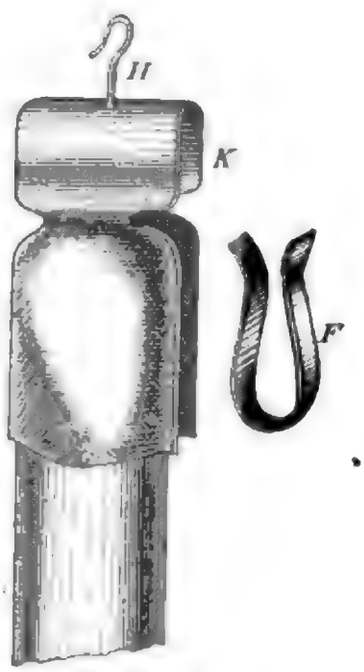


Fig. 2.

von den Enden. Es liessen sich diese Längen und ihre Veränderungen bei der Belastung auf 0,1 mm ablesen.

Um ein schnelles und sicheres Aufhängen der Gelatinestangen an den Träger, sowie der dehnenden Gewichte an die Enden der Stangen, zu erreichen, diente folgende Vorrichtung. Je eine, mit einem Aufhängehaken *H* versehene Messingklammer *K* umfasste jedes Ende der Gelatinestange mit ihren halbkreisförmigen Hälften, und wurde durch eine U förmig gebogene Messingfeder *F* zusammengehalten.

In der so entstehenden cylindrischen Höhlung, deren Innenfläche etwas rauh gefeilt war, waren die Stangen mit

Digitized by Google

allseitigem gelinden Druck festgehalten. Alle scharfen Ränder waren umgebogen, um ein Einschneiden zu vermeiden. (Fig. 2.) Etwaiger Wasserverlust durch Verdunstung während der Beobachtung wurde dadurch vermieden, dass der Beobachtungskasten immer mit Filterpapier ausgeschlagen und dasselbe befeuchtet wurde.

e) Fehlerquellen.

Da es sich zunächst nur um relative Messungen handelte, war es nicht nöthig, auf die Dehnungen der Stangen durch ihr Eigengewicht Rücksicht zu nehmen, da alle Versuche bei genau gleichen Stellungen der Nadeln JJ stattfanden, und da die specifischen Gewichte der Stangen nahezu gleich waren, wie die folgende Tabelle zeigt. In derselben giebt die erste Verticalcolumne den Procentgehalten der Lösungen p Gelatine in Gramm, d. h. die Anzahl Gramm Gelatine in 100 ccm, die zweite die nach der hydrostatischen Methode bestimmten spec. Gewichte der betreffenden Lösungen bei $t = 18°6$ und $b = 735$ mm, und die dritte die Schmelzpunkte t, derart bestimmt, dass in Reagensgläschen befindliche erstarrte geringe Mengen der verschiedenen Gelatinelösungen, mit einer Quecksilberschicht von ca. 1—2 cm Höhe bedeckt, im Wasserbade soweit erhitzt wurden, bis das Quecksilber die erweichte Lösung verdrängend zu Boden sank. Die angegebenen Temperaturen wurden an einem in das stets umgerührte Bad hineintauchenden Celsiusthermometer, welches in $0{,}2°$ getheilt war, abgelesen.

p	S	t
5	1,01	31,2° C.
10	1,02	32,25
20	1,05	33,8
30	1,07	35,2
40	1,09	38
50	1,10	40,2

Eine weitere Fehlerquelle konnte in dem Wasserverlust liegen, welchen die Stangen durch Verdunstung erlitten. Es ist bei der Beschreibung des Apparates angegeben, wie ich mich dagegen während der Beobachtung schützte. Zwischen je zwei Beobachtungen wurde jede Stange in die Form zurückgebracht und geschlossen aufbewahrt. Besondere Versuche zeigten, dass der Einfluss der Wasserverdunstung auf ein Minimum beschränkt war.

Digitized by Google

§ III. Versuche und Beobachtungsreihen.

1. Zeitliche Veränderung der Elasticität der Gelatinestangen nach dem Giessen.

Wie schon erwähnt, hatten die Vorversuche einen sehr grossen Einfluss der Zeit, die seit Herstellung der Gelatinestangen I, II . . . VI verflossen war, auf die Elasticität derselben ergeben. Die Art und der Verlauf dieses Einflusses sollte zunächst nach verschiedenen Richtungen hin untersucht werden. Dazu wurden 6 Gelatinestangen aus gleichlange gekochter, 20proc. Gelatinelösung (20 gr in 100 ccm) zu gleicher Zeit gegossen. Die Beobachtungen wurden von Stunde zu Stunde angestellt, doch so, dass jede folgende Stange eine Stunde später aus der Form genommen wurde, als die vorhergehende.

Die Resultate dieser Beobachtungsreihe enthält Tabelle I. In derselben stehen, wie in allen folgenden, in der ersten wagerechten Reihe τ die Stunden, die zur Zeit der Beobachtung seit dem Giessen verflossen sind. Die weiteren Horizontalreihen geben die erhaltenen Dehnungen in Millimetern. Die Belastung war stets 0,05 kg.

Tabelle I.

τ	1	2	3	4	5	6	7	24
I	12,5	7,5	7	7	6,5	6,5	6	5
II		6,75	6,5	6	5,5	5,3	5	4
III			6,5	6,5	6,5	6	6	5
IV				6,5	6,5	6	6	5
V					6,5	5,5	5,5	4,5
VI						6	6	5

Aus den Zahlen ergiebt sich, dass die Dehnung mit der Zeit nach dem Giessen rasch abnimmt; ferner, dass es so gut wie gleichgültig ist, ob man Stangen untersucht, die schon früher zu einem Versuche gedient hatten, oder eine Stange frisch aus der Form herausnimmt.

Um den Verlauf dieser Erscheinung in den ersten zwei Stunden, in denen die Abnahme der Verlängerungen besonders gross war, genauer zu verfolgen, wurden Versuche kürzere Zeit nach dem Giessen und in kleineren Intervallen angestellt Sechs, in gleicher Weise wie vorher hergestellte Stangen wurden von Viertel- zu Viertelstunde beobachtet. Sie lieferten die in Tabelle II mitgetheilten Zahlen. Das Zeichen × bedeutet,

Digitized by Google

dass zu den entsprechenden Zeiten die Stangen noch zu weich waren, als dass man sie hätte untersuchen können.

Tabelle II.

t	$^1/_4$	$^1/_2$	$^3/_4$	1	$1^1/_4$	$1^1/_2$	$1^3/_4$	2	19
I	×	×	19	11	9	8	7	7	5
II				12,5	9	8	7	7	4,5
III					9,5	8	7	7	4.5
IV						8	7,5	7	4,5
V							7	7	4,5
VI								7	5

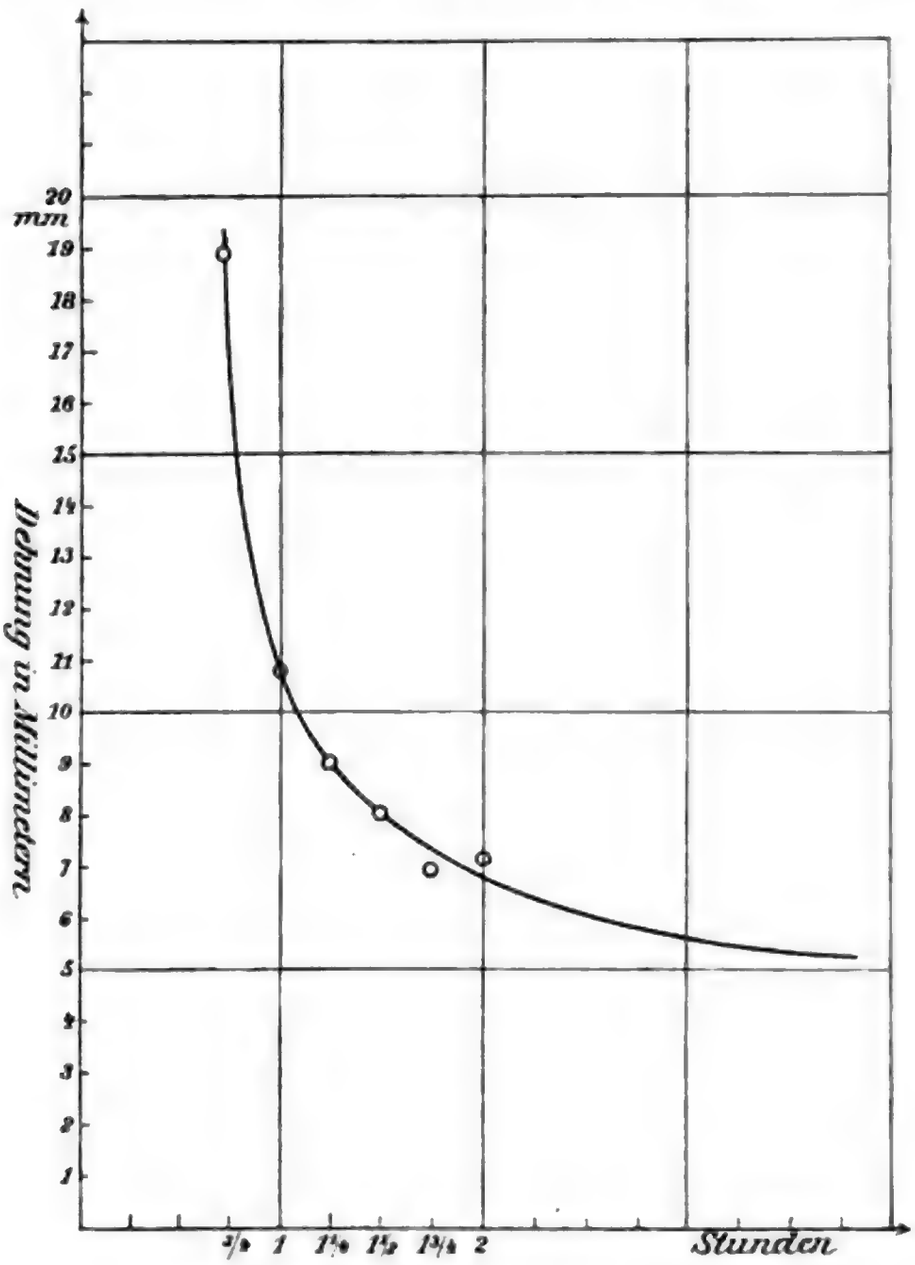


Fig. 3.

Aus den Zahlen der Tabelle II und der nach ihnen entworfenen Curve (Fig. 3) ergiebt sich, dass der Abfall der Dehnung am grös-

Digitized by Google

ten ist in den ersten Stunden nach der Herstellung, dass er sich aber weiterhin asymptotisch einem constanten Werth nähert.

Ganz dasselbe Resultat ergab die Untersuchung von Gelatinelösungen verschiedenster Concentration, wie die folgende Tabelle IIa zeigt. Die Columne p giebt wieder den Procentgehalt der Lösungen an Gelatine, d. h. die Anzahl Gramme Gelatine 100 cbcm Lösung.

Tabelle IIa.

p	τ	1	17	24	48	72
5	I	×	×	×	×	×
10	II	×	18,5	18,5	18	16,5
20	III	11,5	5,5	5	5	4,5
30	IV	7	3	3	2,5	2,5
40	V	4	2	2	2	2
50	VI	2,5	1	1	1	1

Mit der Concentration nimmt, wie zu erwarten, die Dehnbarkeit im ganzen ab. Mit zunehmender Concentration scheint ausserdem die Erreichung des Endzustandes immer schneller stattzufinden.

Hatten diese Versuche gezeigt, dass mit der *Zeit* nach dem Erstarren wesentliche Aenderungen in den Elasticitätsverhältnissen von Gelatinelösungen eintraten, so liess sich vermuthen, dass für den Gang dieser Aenderungen auch die *Dauer des Erhitzens* der Lösungen vor dem Giessen, sowie *die Temperatur*, bei der das Lösen der Gelatine stattgefunden hatte, von Einfluss sein würde. Während die bisher beschriebenen Lösungen $^1/_2$ Stunde vor dem Giessen gekocht worden waren, so entsprechen die in der folgenden Tabelle III gegebenen Resultate Stangen, deren Lösungen t-Stunden gekocht hatten.

p gibt wieder und ebenso auch in allen folgenden Tabellen, die Gramm Gelatine in 100 cbcm Lösung.

Tabelle III.

p	t	τ	1	$1^1/_4$	$1^1/_2$	$1^3/_4$	2	$2^1/_4$	18
20	$^1/_2$	I	12,5	10	7,5	7,5	7	6,5	4
20	$^3/_4$	II	15	10	8	8	7		4,5
20	1	III	15	11	8	8			4,5
20	$1^1/_4$	IV	16,5	11	9				5
20	$1^1/_2$	V	16	11					5
20	$1^3/_4$	VI	18,5	12					5

Digitized by Google

Hieraus ergiebt sich eine unverkennbare Zunahme der Dehnbarkeit mit der Zeit des Kochens. Lösungen, die sechs Stunden anhaltend gekocht waren, zerrissen schon unter ihrem Eigengewicht, konnten also nicht beobachtet werden. Noch nach 168 Stunden waren dieselben nicht so fest, dass man sie hätte beoachten können.

Umgekehrt musste eine möglichst schwache Erhitzung und Einschränkung der Zeit des Kochens eine Zunahme der Festigkeit ergeben.

Zu Versuchen hierüber wurden einmal 3 Lösungen (I—III) so hergestellt, dass entsprechende Mengen Gelatine mit dem Lösungswasser bis auf etwa 50° C erhitzt und dann gegossen wurden, ferner zwei Lösungen IV und V zunächst in der früher angegebenen Weise, durch $^1/_2$stündiges Kochen im Wasserbade, und dann erkalten gelassen. Nach ca. 24 Stunden, wo sie den ersten Versuchen nach einen constanten Zustand erreicht hatten, wurden sie ebenfalls durch ganz mässiges Erwärmen über ihren Schmelzpunkt gelöst und zu Stangen gegossen. Die folgende Tabelle IV lässt keinen Unterschied in den Dehnungen erkennen, beide Behandlungsweisen der Lösungen sind mithin von gleichem Einfluss.

Ein Vergleich der Werthe dieser Tabelle mit den in Tab. I und II enthaltenen zeigt, dass, wie zu erwarten, die Dehnungen bei den letzten Versuchen von vornherein geringere, die erreichten constanten Endwerthe nicht sehr verschieden voneinander sind. Der Abfall der Dehnungen verläuft bei den vor dem Giessen nur schwach erhitzten Lösungen weniger stark, als bei den stark erhitzten.

Tabelle IV.

p	τ	$^3/_4$	1	$1^1/_4$	$1^1/_2$	$1^3/_4$	2	22
20	I	—	8	7,5	6,5	6	6	
20	II	—		7,5	6,5	6	6	
20	III	—			6,5	6	6	
20	IV	9,5	7,5	7	6,5	6	6	4
20	V	—	7	6,5	6,5	6	6	4,5

Aus den bisherigen Versuchen ergiebt sich das wichtige Resultat: *Aus wässerigen Gelatinelösungen hergestellte elastische Stangen erreichen vergleichbare elastische Zustände frühestens 24 Stunden nach dem Erstarren.*

2. Einfluss des Zusatzes von in Wasser löslichen Substanzen zu der Gelatine.

Anschliessend an diese Versuche mit wässerigen Gelatinelösungen habe ich untersucht, in welcher Weise ein Zusatz von verschiedenen Körpern die Dehnungen modificirt.

Es wurden zugesetzt:

a) Kochsalz,
b) Glycerin,
c) Rohrzucker,
d) Gummi arabicum.

Die Lösungen wurden, wie oben p. 6 angegeben, unter $^1/_2$stündigem Kochen im Wasserbade hergestellt. In den Tabellen ist p der Gehalt an Gelatine, ν der Gehalt an zugefügter Substanz in Gewichtsmengen, v der Gehalt an zugefügter Substanz in Raumtheilen auf 100 cbcm Lösung. × bedeutet wieder, dass eine Beobachtung wegen zu geringer Festigkeit der Stangen nicht vorgenommen werden konnte.

a) Kochsalzzusatz.

Tabelle V.

p	ν	r	$^3/_4$	1	$1^1/_4$	$1^1/_2$	$/_4$	2	$2^1/_4$	18	24	42	91
20	5	I	×	×	ca. 28	23,5	16,5	15,5	14	8	8	6,5	5,5
20	5	II	×	×	×	20	16,5	14	13,5	7	7,5	7	5,5
20	10	III	×	×	×	×	×	×	×	12	12	10	8
20	10	IV	×	×	×	×	×	×	×	12	12	9	8
20	15	V	×	×	×	×	×	×	×	19	18,5	14	10
20	15	VI	×	×	×	×	×	×	×	17,5	17,5	13	9,5

Die Festigkeit nimmt mit dem Zusatz von Kochsalz in hohem Grade ab. Erst 18 Stunden nach dem Erstarren liessen sich Stangen mit 10 Proc. NaCl überhaupt beobachten. Die Abnahme der Dehnung mit der Zeit und die asymptotische Annäherung an einen constanten Werth ist auch hier, wie bei allen folgenden Beobachtungen, an jeder einzelnen Stange zu verfolgen. Ein zunehmender Zusatz von Kochsalz bewirkte schliesslich bei 20 Proc. Gehalt, dass die Stangen unter ihrem Eigengewicht zerrissen. Auch nach 5 und 9 Tagen hatten sie noch keine messbare Festigkeit erlangt.

Im Anschluss an diese Versuchsreihe a, wie an alle folgenden b, c und d untersuchte ich, ob ebenfalls wie bei den Stangen IV und V der Tab. IV eine schnellere Abnahme der Dehnungen in den ersten Stunden nach dem Giessen stattfände, wenn die Lösungen nach $^1/_2$stündigem Kochen erkaltet und nach 24 Stunden bei möglichst niedriger Temperatur wieder gelöst waren.

Die Zusammensetzung der Lösungen für Tab. Va ist dieselbe wie für V.

Tabelle Va.

p	v	t	2	$2^1/_4$	$2^1/_2$	3	$3^1/_2$	4	21	70
20	5	I	11,5	11	11	9,5	9	9	6	5
20	10	II	18,5	18	15	15	14	14	9	7
20	15	III	×	×	35	29	28,5	28	14	9,5

Die Zahlen bestätigen im Vergleich mit Tab. V, dass auch hier bei geringerer Erwärmung vor dem Giessen sowohl die Verlängerungen im Ganzen, als auch die Abnahmen der Dehnungen selbst kleiner sind.

b) Glycerinzusatz.

Ein sehr bemerkenswerthes Resultat liefert die Untersuchung der Lösungen, die im Uebrigen wie die wässerigen Lösungen der Tab. I und II hergestellt waren, in denen nur ein Theil des Lösungswassers durch Glycerin ersetzt war, und zwar waren in 100 ccm Lösung v-Volum-Glycerin enthalten.

Tabelle VI.

p	v	t	1	$1^1/_4$	$1^1/_2$	17	25	47
20	3,9	I	12	9	7,5	4	4	4
20	3,9	II	12,5	8,5	7,5	4	4	4
20	7,8	III	10	7,5	6,5	4	4	4
20	7,8	IV	10,5	8	6,5	4	4	4
20	11,7	V	8,5	7,5	6,5	4	4	4
20	11,7	VI	8,5	7,5	6,5	4	4	4

Digitized by Google

Tabelle VII.

p	v	τ	1	$1^1/_4$	$1^1/_2$	$1^3/_4$	2	18	24	93
20	20	I	12,5	9	8	7,5	7	4	4	4
20	20	II	10	8,5	8	7	7	4	4	4
20	30	III	8,5	8	7,5	7	7	4	4	4
20	30	IV	8	7,5	7	7	6,5	4	4	4
20	40	V	8,5	7,5	7	7	6,5	4	4	4
20	40	VI	8,5	8	7,5	7	6,5	4	4	4

Tabelle VIII.

p	v	τ	1	$1^1/_2$	2	20	144
20	50	I	11,5	8,5	8	5,5	4,5
20	50	II	10,5	8	7,5	5,5	4,5
20	60	III	9,5	8	7,5	5	4,5
20	60	IV	9,5	8	7,5	5	4
20	70	V	9,5	8	7	5	4
20	70	VI	9,5	8	7	5	4,5

Genau wie bei wässerigen Lösungen nimmt auch hier die Dehnung in den ersten Stunden schnell ab und nähert sich asymptotisch einem Minimum.

Hätte man alle Stangen genau nach einer Stunde untersuchen können, so hätte sich auch für alle Stangen derselbe Werth ergeben. In den Tabellen zeigen die Dehnungen genau nach einer Stunde für die Lösungen mit $v = 3{,}9$ (Tab. VI, 1), $v = 20$ (Tab. VII, 1) und mit $v = 50$ (Tab. VIII. 1) denselben Werth ca. 12.

Auch hier ergab die Untersuchung der verschiedenen Lösungen der Tab. VI und VII, welche wie die für die Tab. Va vor dem Giessen verschieden hoch und lange erhitzt waren, dasselbe Resultat wie dort. (Vgl. Tab. VIa und VIIa.)

Tabelle VIa.

p	v	τ	1	$1^1/_4$	$1^1/_2$	$1^3/_4$	2	$2^1/_4$	6	29
20	3,9	I	10	8,5	7,5	7	6,5	6,5	5	4
20	7,8	II	9	8.5	7,5	7	6,5	6,5	5	4
20	11,7	III	8	7,5	6,5	6	6	6	5	4

Tabelle VIIa.

p	v	t	1	3	5	22	73
20	20	I	9,5	6	5,5	4	4
20	30	II	7,5	5,5	5,5	4	4
20	40	III	7	5,5	5,5	4	4

Als Schlussresultat dieser Untersuchungen der mit Glycerin versetzten Lösungen ergiebt sich aus einem Vergleich der Tabellen VI bis VIII mit I.: *Ersetzt man das Wasser in wässerigen Gelatinelösungen durch Glycerin und zwar selbst in so grossen Mengen, als es, ohne die Löslichkeit der Gelatine überhaupt zu verhindern, möglich ist, so bleiben die Endwerthe der Dehnungen die gleichen; der Elasticitätscoefficient hängt also nur von der in der Volumeneinheit enthaltenen Menge Gelatine ab.*

c) Rohrzuckerzusatz.

Auch Zusatz von Rohrzucker scheint keinen Einfluss auf die Elasticitätsverhältnisse der Gelatinelösungen zu haben, wie die Zahlen der Tab. IX ergeben.

Tabelle IX.

p	v	t	1	$1^1/_4$	$1^1/_2$	$1^3/_4$	2	42
20	5	I	15,5	11	9	8	8	4,5
20	5	II	13,5	10,5	9	8	8	4
20	10	III	13	10	9	8	7,5	4
20	10	IV	12,5	10	8,5	8	7,5	4
20	15	V	11,5	9,5	8	8	7,5	4
20	15	VI	10,5	9	8	7,5	7	4

Die Endwerthe sind, wie aus der Tabelle ersichtlich, die gleichen wie bei wässerigen Lösungen.

Dass auch hier verschieden langes Erhitzen der verschiedenen Lösungen etc., wie es für die Tab. IV (Stange IV und V), Va, VIa und VIIa dasselbe Resultat ergiebt, zeigen die Werthe der Tabelle IXa.

Tabelle IXa.

p	v	t	1	$1^1/_2$	2	6	23,5
20	5	I	9,5	8	6,5	5,5	4,5
20	10	II	8,5	7,5	6,5	5,5	4,5
20	15	III	8,5	7,5	6,5	5,5	4,5

Also auch für zuckerhaltige Lösungen von Gelatine, die eine halbe Stunde gekocht, erkalten gelassen und nach 24 Stunden bei ca. 50° wieder gelöst und danach gegossen worden waren, sind die elastischen Dehnungen in den ersten Stunden geringere und die schliesslich erreichten gleich denen wässeriger Gelatinelösungen, welche eine gleiche Behandlung vor dem Giessen erfahren hatten.

d) Gummi-arabicum-Zusatz.

Bei Zusatz von Gummi arabicum ist ebenfalls kein Einfluss auf die Elasticitätsverhältnisse der Gelatinelösungen zu erkennen. Das bestätigt die Tabelle X, deren Lösungen genau denen von IX entsprechen.

Tabelle X.

p	v	t	$1^1/_2$	2	3	5	21	28	46	52
20	5	I	9	8	7	6	5	5	5	5
20	5	II	8	7,5	6,5	6	4,5	4,5	4	4
20	10	III	8,5	7,5	6,5	6	4,5	4,5	4,5	4
20	10	IV	8	7,5	6,5	6	4,5	4,5	4	4
20	15	V	8,2	8	7	6,5	5	5	5	4,5
20	15	VI	8	8	7	6	5	4,5	4,5	4,5

Die Dehnungen sind genau dieselben wie bei I und ebenfalls die schliesslich erreichten Endwerthe wenig voneinander verschieden.

Die Art der Behandlung der Lösung vor dem Giessen, wie sie bei allen mit a überschriebenen Tabellen bis jetzt zur Anwendung gekommen war, wurde auch auf diese letzten Lösungen mit Zusatz von Gummi arabicum angewendet.

Tabelle Xa.

p	v	t	4	6	24	30
20	5	I	6	5,5	4	4
20	10	II	5,5	5	4	4
20	15	III	6	5,5	4	4

Auch hier ist derselbe Einfluss nicht zu verkennen.

Als Gesammtresultat dieses Abschnittes, welcher die Abhängigkeit der Elasticität gelatinöser Lösungen vom Zusatz

Digitized by Google

von Kochsalz, Glycerin, Rohrzucker und Gummi arabicum untersuchen sollte; ergiebt sich:

Kochsalz verringert in hohem Grade die Elasticität und Festigkeit der Gelatinelösungen (dasselbe Resultat haben andere Metallchloride wie KaCl und $CaCl_2$ ergeben).

Glycerin, Rohrzucker und Gummi arabicum ersetzen innerhalb der durch die Lösungsverhältnisse gesteckten Grenzen, soweit das elastische Verhalten in Frage kommt, in wässerigen Gelatinelösungen ohne Aenderung der Elasticitätsverhältnisse das Lösungswasser.

3. Die endgültigen Elasticitätsconstanten.

a) Die Elasticitätscoefficienten.

Nachdem die früheren Versuche gezeigt hatten, dass, wenn überhaupt, nach etwa 24—28 Stunden nach dem Erstarren die Dehnungen von Gelatinestangen einen Endwerth annehmen, konnten wir aus diesen die Endwerthe der Elasticitätscoefficienten berechnen.

Die Tabelle ergiebt dieselben für die verschiedenen untersuchten Lösungen.

Die erste Verticalcolumne *A* giebt die Art der Lösung, die zweite den Gehalt p an Gelatine in 100 ccm, die dritte den Gehalt v der Zusätze in Grammen in 100 ccm, die vierte den Gehalt v ccm in 100 ccm, die fünfte das Mittel λ aus den schliesslich erreichten Endwerthen, und endlich die letzte die daraus berechneten Elasticitätscoefficienten ε.

A	p	v	v	λ	ε
Reine Gelatinelösung	10	—	—	16,5	354,9
„ „	20	—	—	4,1	90,24
„ „	30	—	—	2,5	53,76
„ „	40	—	—	2	44,01
„ „	50	—	—	1	21,51
Lösung mit Salz	20	5	—	5,5	118,3
„ „ „	20	10	—	8	171,8
„ „ „	20	15	—	9,75	209,7
Lösung mit Glycerin	20	—	3,9—70	4,1	90,24
Lösung mit Rohrzucker	20	5—15	—	4,1	90,24
Lösung mit Gummi arab.	20	5—15	—	4,3	92,49

Digitized by Google

Es ergiebt sich aus der Tabelle, dass die Elasticitätscoefficienten reiner Gelatinelösungen mit Zunahme des Gehaltes an Gelatine abnehmen, und zwar ist die Abnahme am grössten bei den weniger concentrirten Lösungen. Für die Lösung mit 20 g Gelatine in 100 ccm ist der Elasticitätscoefficient fast nur $^1/_4$ von dem für die 10 g Gelatine in 100 ccm Lösung. Die Curve für die Abnahme der Elasticitätscoefficienten bei Zunahme der Concentration würde demnach zuerst ganz steil abfallen und hernach asymptotisch einem Minimum nähern.

Genau denselben Verlauf würden die Curven der Elasticitätscoefficienten für wässerige Lösungen von Gelatine mit Glycerin, Rohrzucker oder Gummiarabicumzusatz zeigen bei Zunahme des Gehaltes an Gelatine; denn die Werthe der Elasticitätscoefficienten dieser drei Arten von Lösungen sind, unabhängig von der Menge der zugefügten Substanzen, bei einem Gelatinegehalt von 20 g in 100 ccm Lösung gleich dem reiner wässeriger Gelatinelösung gleicher Concentration (20 g in 100 ccm Lösung).

Für die Lösungen mit Salzzusatz nimmt der Elasticitätscoefficient entsprechend der Vergrösserung des Salzgehaltes zu. Die reciproken Werthe von ε für wässerige Gelatinelösungen stimmen der Grössenordnung nach mit denen von Maurer[1]) berechneten Elasticitätsmoduln ε überein, selbstverständlich bezogen auf dieselben Einheiten.

b) Verhältniss von Quercontraction zur Längsdilatation.

Es war in der Einleitung erwähnt, dass E. Wiedemann und Maurer bei wässeriger Gelatine für das Verhältniss der Quercontraction zur Längsdilatation, für unendlich kleine Formänderungen, den Werth 0,5 gefunden hatten, und angegeben, dass dasselbe Resultat für eine Prüfung der hier untersuchten Lösungen in Aussicht gestellt war.

Es wurde die von Röntgen[2]) angewendete Methode benutzt.

Aus Glasscheiben und Glasstreifen wurde eine trogförmige Gussform zusammengesetzt, welche die Lösungen zu Bändern von 30 cm Länge, 10 cm Breite und 0,8 cm Dicke erstarrt lieferte. Die Enden der Bänder wurden in Klammern, analog

1) Maurer, Wied. Ann. **28.** p. 628. 1886.

2) Röntgen, Pogg. Ann. **159.** p. 601 ff. 1876.

Digitized by Google

den p. 8 beschriebenen, die nur entsprechend breit genommen wurden, geklemmt, und die Bänder dann wie früher aufgehängt. Auf die Mitte des ungedehnten Bandes wurde von einem Blatt Papier ab ein mit Hektographentinte vorgezogener Kreis vom Radius $r = 20\,\text{mm}$ nebst zwei senkrecht aufeinander ausgezogenen Durchmessern abgedrückt, sodass der eine der beiden Durchmesser in die Richtung der Dehnung, der andere senkrecht dazu lag. Man erhielt dadurch auf dem elastischen Bande die nebenstehende Figur klar abgezeichnet.

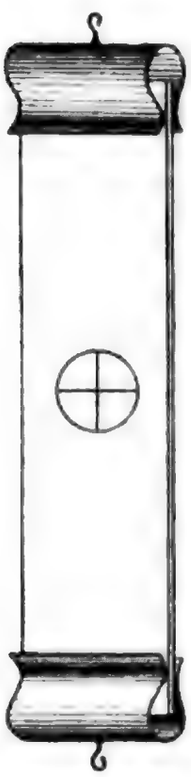


Fig. 4.

Bei der Dehnung eines elastischen Körpers wird bekanntlich jede unendlich kleine Kugel in ein Rotationsellipsoid verwandelt, dessen Rotationsaxe in die Richtung der Dehnung fällt. Dehnte man das obenerwähnte Gelatineband, so wurde aus dem aufgezeichneten Kreise eine Ellipse mit der Axe a in der Richtung der Dehnung, mit der Axe b in der Richtung senkrecht zu derselben.

Eine Kugel mit dem Radius r verwandelt sich daher in ein Rotationsellipsoid mit der Rotationsaxe a und der anderen Axe b. Aendert sich bei der Dehnung das Volumen nicht, so ist das Verhältniss von Quercontraction zur Längsdilation $= 0{,}5$.

Ergiebt sich daher das Volumen der ursprünglichen Kugel vor der Dehnung gleich dem Volumen des Ellipsoids nach derselben, oder $\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi a b^2$, bez. $r^3 = a b^2$, so ist damit das Verhältniss von Quercontraction zur Längsdilatation zu 0,5 festgestellt.

Die folgenden Tabellen geben die beobachteten und die berechneten Daten wieder. In ihnen gibt die erste Verticalcolumne das dehnende Gewicht P in Grammen, die zweite die kleine Axe b, die dritte die grosse Axe a der Ellipse in Millimetern, die vierte das Product $a b^2$ und die letzte die Differenz derselben gegen $r^3 = 8000$.

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass innerhalb der Fehlerquellen $a b^2 = r^3$ ist, d. h. dass wir für die untersuchten Lösungen den Werth der Quercontraction zur Längsdilatation zu 0,5 annehmen müssen.

Digitized by Google

Tabelle 1.

Wässerige Lösung mit 30 g Gelatine in 100 ccm.

P	b	a	$a\,b^6$	d
0	$r=20$	$r=20$	8000	0
200	19,8	20,6	8078	+ 78
400	19,6	21	8169	+169
600	19,4	21,6	8130	+130
800	18,5	22,8	7803	−117
1000	18,2	23,6	7818	−182

Tabelle 2.

Lösung mit 30 g Gelatine und 30 g Kochsalz in 100 ccm.

P	b	a	$a\,b^2$	d
0	$r=20$	$r=20$	8000	0
200	19,5	21	7984	− 16
400	18,9	22,7	8110	+110
600	18,3	23,5	7872	−128
800	17,9	25,7	8235	+235
1000	17,1	26,9	7866	−134

Tabelle 3.

Lösung mit 30 g Gelatine und 30 ccm Glycerin in 100 ccm.

P	b	a	$a\,b^2$	d
0	$r=20$	$r=20$	8000	0
200	19,6	20,8	7993	− 7
400	19	21	7582	−418
600	18,9	21,5	7681	−319
800	18,5	22	7530	−470
1000	18	23	7452	−548

§ 4. Theoretische Erwägungen.

Für die Erklärung des beobachteten Verhaltens der Gelatinelösungen lässt sich die von Pfeffer[1]) entwickelte Anschauung über den molecularen Aufbau der colloidalen Substanzen herbeiziehen. Nach W. Pfeffer bestehen diese Lösungen aus mehr oder weniger grossen Molecülcomplexen, sog. Tagmen.

Bei Aenderung des Wassergehaltes ändert sich die Constitution dieser Tagmen; bei Wärmezufuhr zerfallen sie in mehr oder weniger einfachere Complexe. Je grösser die Molecularcomplexe, umso grösser ist der Widerstand gegen eine

1) W. Pfeffer, Beibl. z. d. Ann. d. Phys. **2.** p. 185.

Digitized by Google

Dehnung; Alles, was den Verfall begünstigt, setzt selbstverständlich die Elasticität der Gelatine herab. Die Molecülhaufen, die vorher zahlreich in einander übergriffen, sind in kleine Stücke zerfallen, wodurch der innere Zusammenhang der Lösungen bedeutend gelockert werden muss. Nach dem Erstarren findet wieder eine fortschreitende Vereinigung der Molecüle zu grösseren Gruppen statt, bis bei dem schliesslich erreichten Gleichgewichtszustande der constante Minimalwerth der Dehnung beobachtet werden kann.

Ein Zusatz eines Electrolyts vermindert bei seiner Jonisation die Tagmenbildung und setzt dementsprechend die Festigkeit bedeutend herab, während der Zusatz von Nichtelectrolyten oder anderen colloiden Substanzen keinen Einfluss auszuüben vermag. Dass bei den Electrolyten nicht eine einfache Wasserentziehung die Erscheinung bedingt, zeigt das abweichende Verhalten von Glycerin.

Am Schlusse sage ich meinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann für die Anregung zu vorstehender Arbeit und seine stete Hülfe, sowie Hrn. Assistenten Dr. Simon für die freundliche Unterstützung mit Rath und That meinen wärmsten Dank, desgleichen Hrn. Privatdocenten Dr. Knoblauch.

Erlangen, Physikal. Institut, Juni 1894.

Berichtigungen.

Bd. 53. (F. Kohlrausch u. Hallwachs.) p. 36. Z. 6 statt 0,08720 lies 0,08620.
p. 36 Z. 7 statt 0,03305 lies 0,03705.
p. 36 Z. 10 statt 991 lies 911.
p. 36 Z. 5 v. u. statt 2733 lies 2793.
p. 39 Z. 4 statt $-6{,}4$ lies $-5{,}4$.

Digitized by Google

Namenregister zum Jahrgang 1894.

A.

Abt, A., Moravitzaer Magnetit **52**, 749.

Ångström, K., Bolometrische Arbeiten **52**, 509.

Arons, L., Dielectricitätsconstanten und optische Brechungsexponenten von Salzen **53**, 95.

Arrhenius, S., Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck **51**, 493.

Aschkinass, s. Garbasso.

Auerkach, F., Härte- und Elasticitätsverhälnisse des Glases **53**, 1000.

B.

Barton, E. H., Electrische Drahtwellen, analog den Newton'schen Ringen **53**, 513.

Behn, U., Streifenförmige Anordnung galvanischer Niederschläge **51**, 105.

Berichtigungen **51**, 760; **53**, 1092.

Birkeland, Kr., Strahlung electromagnetischer Energie im Raume **52**, 357. — Reflexion und Resonanz der Hertz'schen electrischen Schwingungen **52**, 486.

Bock, A., Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation **53**, 609.

du Bois, H., Magnetisirung eiserner Hohl- und Vollcylinder **51**, 529. — Ringelectromagnet **51**, 537.

Boltzmann, L., Aequipotentiallinien und magnetische Kraftlinien **51**, 550. — Absolute Temperatur **53**, 948. — Geschwindigkeitsvertheilung unter Gasmolecülen **53**, 955. — Diffusionsgleichung **53**, 959.

Büry, O., Kirchhoff'sches Gesetz und Strahlung der Gase **52**, 205.

C.

Christiansen, C., Ursprung der Reibungselectricität **53**, 401.

Chwolson, O., Actinometer **51**, 396. — Wärmeleitungsprobleme **51**, 405. — Zurückbleiben des stark gedämpften Magneten bei variabler Stromstärke **51**, 410.

Des Coudres, Th., Zeitlicher Verlauf der Selbstpolarisation in geschlossenen Amalgam-Concentrationselementen **52**, 191.

Curry, C. E., Fortpflanzung von Verdichtungsstössen in einem Gase **51**, 460.

D.

Déguisne, C., Anomalie des Leitvermögens wässeriger Lösungen bei 4° **52**, 604.

Dieterici, C., Beziehung von Gefrierpunktdepression und osmotischem Druck **52**, 263.

Donle, W., Verminderung der Länge electrischer Wellen am Lecher'schen Drahte **53**, 178.

Drude, P., Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen **51**, 77. — Theorie magneto-optischer Erscheinungen **52**, 496. — Hertz'sche Versuche **52**, 499. — Elliptische Polarisation des reflectirten Lichtes **53**, 69. — Electrischer Resonator **53**, 721. — Phasenänderung bei der Reflexion **53**, 841.

Dühring, U., Reclamation **51**, 223. — Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen **51**, 556.

E.

Ebert, H., Theorie der magnetischen und electrischen Erscheinungen **51**, 268. — Bewegungsformen electro-

Digitized by Google

magnetischer Erscheinungen **52**, 417. — Langandauernde electrische Schwingungen **53**, 144.
Eisig, M., Linienspectrum des Sauerstoffes **51**, 747.
Elster, J., u. H. Geitel, Lichtelectrische Versuche **52**, 433.

F.

Fomm, s. Graetz.
Fraas, E., Elasticität von Gelatinelösungen **53**, 1074.
Fromme, C., Magnetische Experimentaluntersuchungen **53**, 236.
Fromm, s. Mylius.

G.

Garbasso, A., u. E. Aschkinass, Brechung und Dispersion der Strahlen electrischer Kraft **53**, 534.
Geitel, s. Elster.
Glan, P., Gesetz der Kerzenflammen **51**, 584.
Goldstein, E., Schichtung des Kathodenlichtes inducirter Entladungen **51**, 622.
Graetz, L., u. L. Fomm, Bewegung dielectrischer Körper im homogenen electrostatischen Feld **53**, 85.
Mac Gregory, A. C., Electrische Leitfähigkeit einiger Lösungen von Salzen **51**, 126.
Grotrian, O., Magnetisirung von eisernen Cylindern **52**, 735.

H.

Haas, R., Leitungswiderstand und Temperaturcoefficient der Kupfer-Zinklegirungen **52**, 673
Hagenbach, A., Thermoelemente aus Metallen und Salzlösungen **53**, 447.
Hallwachs, W., Lichtbrechung und Dichte verdünnter Lösungen **53**, 1. s. Kohlrausch.
Hasselberg, B., Linienspectrum des Sauerstoffes **52**, 758.
v. Helmholtz, H., Bewegungen des reinen Aethers **53**, 135.
Henderson, J. B., Einfluss der Magnetisirung und der Temperatur auf die electrische Leitfähigkeit des Wismuths **53**, 912.
Heydweiller, A., Villari's kritischer Punkt beim Nickel **52**, 462. — Inductionscoefficienten **52**, 499. s. Kohlrausch.
Himstedt, F., Tesla-Ströme **52**, 476.

J.

Jaumann, G., Lichtemission **53**, 832.
Jones, Harry C., Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels durch Electrolyte **53**, 392.

K.

Kahlbaum, G. W. A., Quecksilberluftpumpe **53**, 199.
Kahle, K., Electromotorische Kraft des Clark'schen Normalelementes **51**, 174. — Clark'sches Normalelement **51**, 204.
Kaiser, E., Zusammenfliessen zweier Flüssigkeitsmassen **53**, 667.
Kawalki, W., Diffusionsfähigkeit einiger Electrolyte in Alkohol **52**, 166 u. 300.
Kayser, H., u. C. Runge, Spectra von Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismuth **52**, 93. — Linienspectra **52**, 114.
Ketteler, E., Künstliche Nachbildung des Lichtes **53**, 823.
Kirn, Carl, Nachleuchtende Geissler'sche Röhren **52**, 381.
Kleiner, A., Condensatoren **52**, 728.
Klemenčič, I., Magnetisirung von Eisen- und Nickeldraht durch schnelle electrische Schwingungen **53**, 707. — Selbstinduction in Eisendrähten **53**, 1053.
Koch, K. R., Künstliche Gletscher **51**, 212. — Lichtwelle als Längennaturmaass **52**, 432.
Koch, K. R., u. A. Wüllner, Ausbreitungswiderstand und Polarisation an kleinen Electroden **52**, 691.
Kohlrausch, F., Tauchelectroden für Widerstandsbestimmung in Electrolyten **51**, 340. — Dünne Blättchen mit Newton'schen Ringen **51**, 351. — Bemerkung zu der Abhandlung von Hrn. Loomis **51**, 524.
Kohlrausch, F., u. W. Hallwachs, Dichtigkeit verdünnter wässeriger Lösungen **53**, 14.

Digitized by Google

Kohlrausch, F., u. A. Heydweiller, Reines Wasser **53**, 209.
König, A., Spectralphotometer **53**, 785.
Köttgen, E., Zusammensetzung verschiedener Lichtquellen **53**, 793.
Krigar-Menzel, s. Richarz.
Kurlbaum, F., Bestimmung strahlender Wärme **51**, 591.

L.

Lebedew, P., Wirkung der Wellen auf ruhende Resonatoren **52**, 621.
Lehmann, O., Künstliche Färbung von Krystallen und amorphen Körpern **51**, 41. — Erscheinung bei schlechtleitenden Flüssigkeiten **52**, 455.
Lenard, Ph., Kathodenstrahlen in Gasen von atmosphärischem Druck und im äussersten Vacuum **51**, 225. — Magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen **52**, 28.
Lohnstein, R., Anomales Verhalten von Flüssigkeitswiderständen gegen Wechselströme **51**, 219. — Capillaritätsconstanten **53**, 1062.
Loomis, E. H., Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen **51**, 500.
Low, J. W., Schallgeschwindigkeit in Luft, Gasen und Dämpfen **52**, 641.

M.

Mahlke, A., Hochgradige Quecksilberthermometer **53**, 965.
Melde, F., Schwingungszahlen hoher Töne **51**, 661; **52**, 238.
Meyer, G., Photographie des Spectrums des Blitzes **51**, 415. — Capillarelectrometer und Tropfelectroden **53**, 845.
Molenbroek, P., Flüssigkeitsstrahlen **52**, 20.
De Muynck, R., Brechungsexponenten von wässerigen Cadmiumsalzlösungen **53**, 559.
Mylius, F., u. O. Fromm, Schwimmende Metallblätter durch Electrolyse **51**, 593.

N.

Nagaoka, H., Vertheilung der Magnetisirung in Nickeldraht bei Longitudinalzug und Torsion **53**, 841. — Magnetische Längenänderungen von Eisen-, Nickel- und Kobaltovoiden **53**, 487.
Nernst, W., Aenderung der freien Energie bei der Vermischung concentrirter Lösungen **53**, 57.
Noll, K., Thermoelectricität chemisch reiner Metalle **53**, 874.

P.

Paschen, F., Emission der Gase **51**, 1. — Gültigkeit der Kirchhoff'schen Gesetze von der Emission **51**, 40. — Emission der Gase **52**, 209. — Bolometrische Arbeiten **53**, 287. — Dispersion des Fluorits im Ultraroth **53**, 301. — Wellenlängen der Banden des ultrarothen Kohlensäure- und Wasserspectrums **53**, 334. — Dispersion des Steinsalzes im Ultraroth **53**, 337. — Dispersion des Fluorits und Ketteler'sche Theorie der Dispersion **53**, 812.
Prerauer, O., Selbstpotential gerader Drähte **53**, 772.
Pringsheim, E., Emission erhitzter Gase **51**, 441.

Q.

Quincke, G., Oberflächenspannung des Wassers und Quecksilbers in Capillarröhren **52**, 1. — Wirbelbewegungen der Luft **52**, 607. — Blasen, Schaum und Myelinformen **53**, 593.

R.

Richarz, F., Electrische und magnetische Kräfte der Atome **52**, 385.
Richarz, F., u. Krigar-Menzel, O., Abnahme der Schwere mit der Höhe **51**, 559.
Riecke, E., Aperiodische Dämpfung **51**, 156. — Thermodynamisches Potential **53**, 379. — Quellung **53**, 564.
Röntgen, W. C., Messung von Druckdifferenzen mittels Spiegelablesung **51**, 414. — Versuche mit einem rechtwinkeligen Glasprisma **52**, 589. — Einfluss des Druckes auf Dielectricitätsconstanten **52**, 593.
Rubens, H., Dispersion der ultra-

rothen Strahlen im Fluorit **51**, 381. — Ketteler-Helmholtz'sche Dispersionsformel **53**, 267.
Ruoss, H., Kraftlinien und Niveauflächen in der Optik **53**, 77.
Rydberg, R. J., Linienspectren **52**, 119.

S.

Schiller, N., Durch einen äusseren Druck verursachte isothermische Aenderung der Spannkraft **53**, 396. — Electrische ponderomotorische Kräfte **53**, 432.
Schering, K., u. Zeissig, C., Photographische Registrirmethode für Magnetometer und Galvanometer **53**, 1039.
Schmidt, K. E. F., Elliptische Polarisation im reflectirten Lichte. I. Theil. Die Einwirkung fremder Oberflächenschichten **51**, 417. II. Theil. Verlauf der Erscheinung bei Glasspiegeln **52**, 75. — Elliptische Polarisation **53**, 769.
Schmidt, G. C., s. Wiedemann.
Schott, s. Winkelmann.
Schreber, K., Capillarelectrometer **53**, 109.
Springmann, P., Polarisation an festen Niederschlägen zwischen Electrolyten **51**, 140.
Stankewitsch, B. W., Dielectrische Polarisation **51**, 700.
Steiner, Paul, Absorption des Wasserstoffes im Wasser und in wässerigen Lösungen **52**, 275.
Streintz, F., Thermochemische Vorgänge im Secundärelemente **53**, 698.

T.

Toepler, M., Volumänderung beim Schmelzen **52**, 343.

V.

Voigt, W., Theorie der Piëzoelectricität **51**, 638. — Erweiterung der Theorie der Elasticität **52**, 536. — Medien ohne innere Kräfte **52**, 665. — Festigkeit bei homogener Deformation **53**, 43.
Volkmann, P., Oberflächenspannung des Wassers **53**, 633 — Bemerkungen **53**, 664.
Völlmer, B., Leitfähigkeit einiger Salze in Aethyl- und Methylalkohol **52**, 328.

W.

Walter, B., Gauss'sche Platte **51**, 762.
Wassmuth, A., Magnetisirungsproblem **51**, 367.
Wernicke, W., Normale und anormale Phasenänderung bei der Reflexion des Lichtes an Metallen **51**, 448. — Phasenänderungen bei der Reflexion **52**, 515.
Wesendonck, K., Wasserfallelectricität **51**, 353.
Wiechert, E., Verwendung des Manganin zu Widerstandsrollen **52**, 67.
Wien, M., Kleine Selbstpotentiale **53**, 928.
Wien, W., Temperatur und Entropie der Strahlung **52**, 132.
Wiedeburg, O., Galvanische Polarisation und Electrolyse **51**, 302. — Gibbs' Paradoxon **53**, 684.
Wiedemann, E., u. Schmidt, G. C., Bildung von Ozon **53**, 924.
Wiesengrund, B., Umschmelzungen von Blei-Zinn-Legierungen **52**, 777.
Winkelmann, A., u. Schott, O., Elasticität und Zug- und Druckfestigkeit verschiedener neuer Gläser **51**, 697. — Thermische Widerstandscoefficienten verschiedener Gläser **51**, 730.
Wüllner, s. Koch.

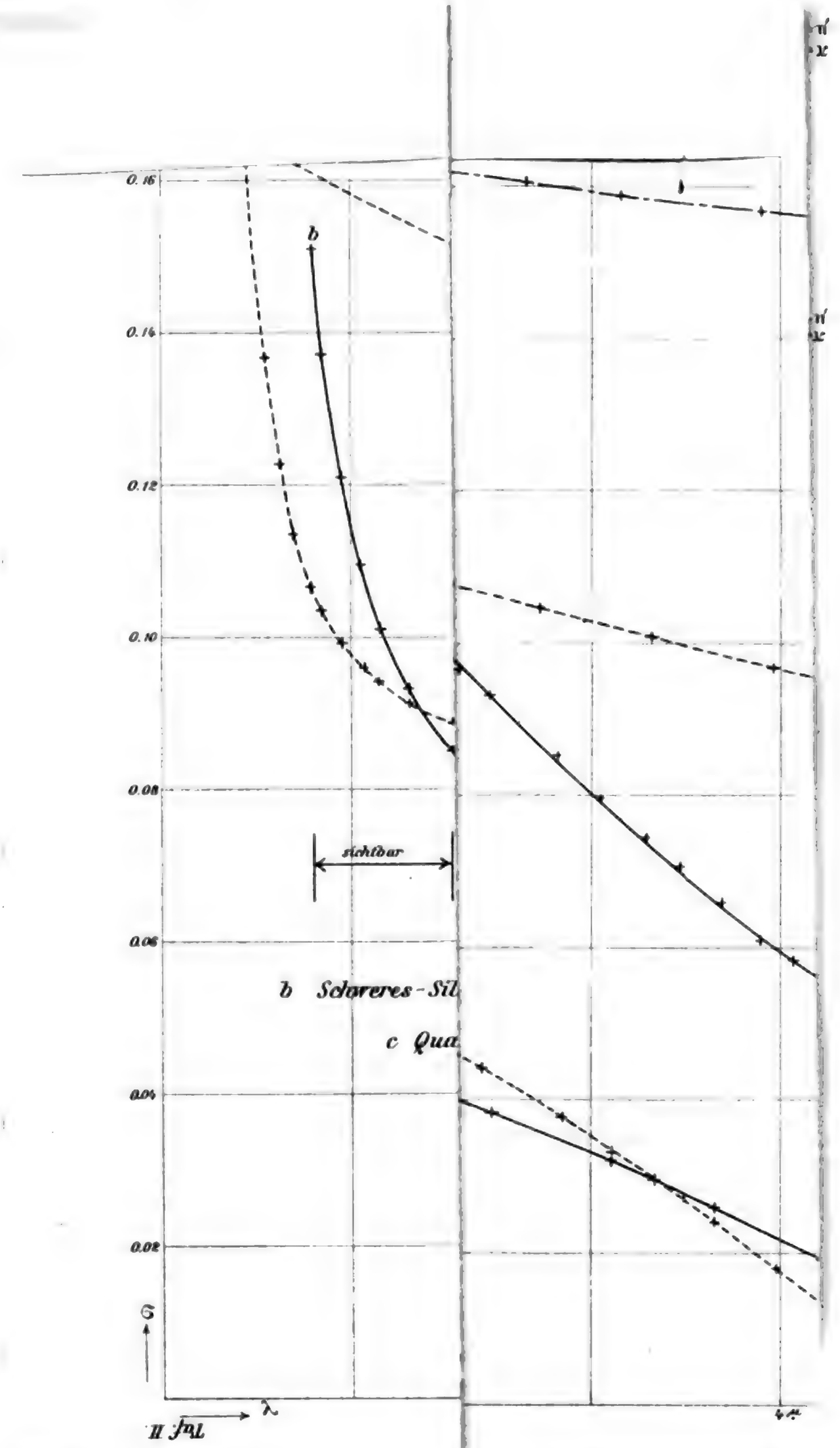
Z.

Zehnder, L., Strahlen electrischer Kraft **52**, 34. — Natriumstickstoff **52**, 56. — Strahlen electrischer Kraft **53**, 162. — Elliptisch polarisirte Strahlen electrischer Kraft und electrische Resonanz **53**, 505.
Zeissig, s. Schering.

Druck von M[illegible]

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Digitized by Google


0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
G
λ
b
sichtbar
b Schwereres-Sil
c Qua
Taf II

Digitized by Google

Fig. 1.

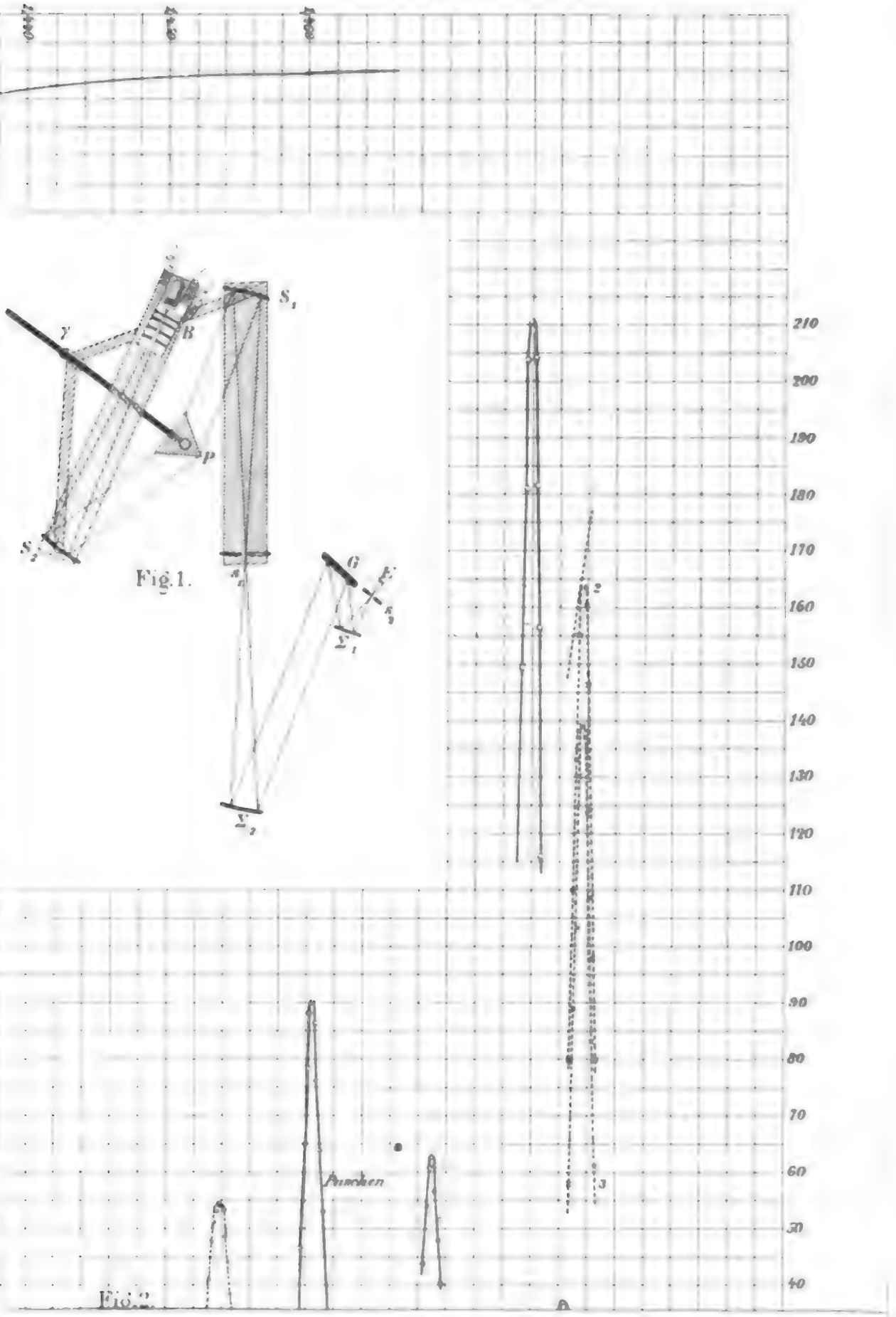


Fig. 2.

Digitized by Google

Digitized by Google

Fig. 7.

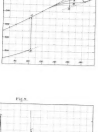
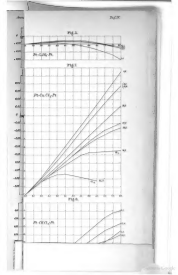
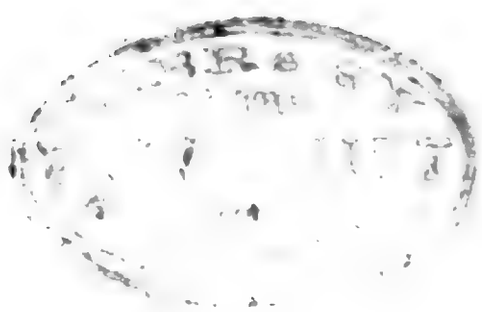


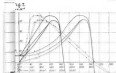
Fig. 8.

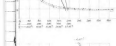
Digitized by Google





Digitized by Google





Digitized by Google

Fig 17

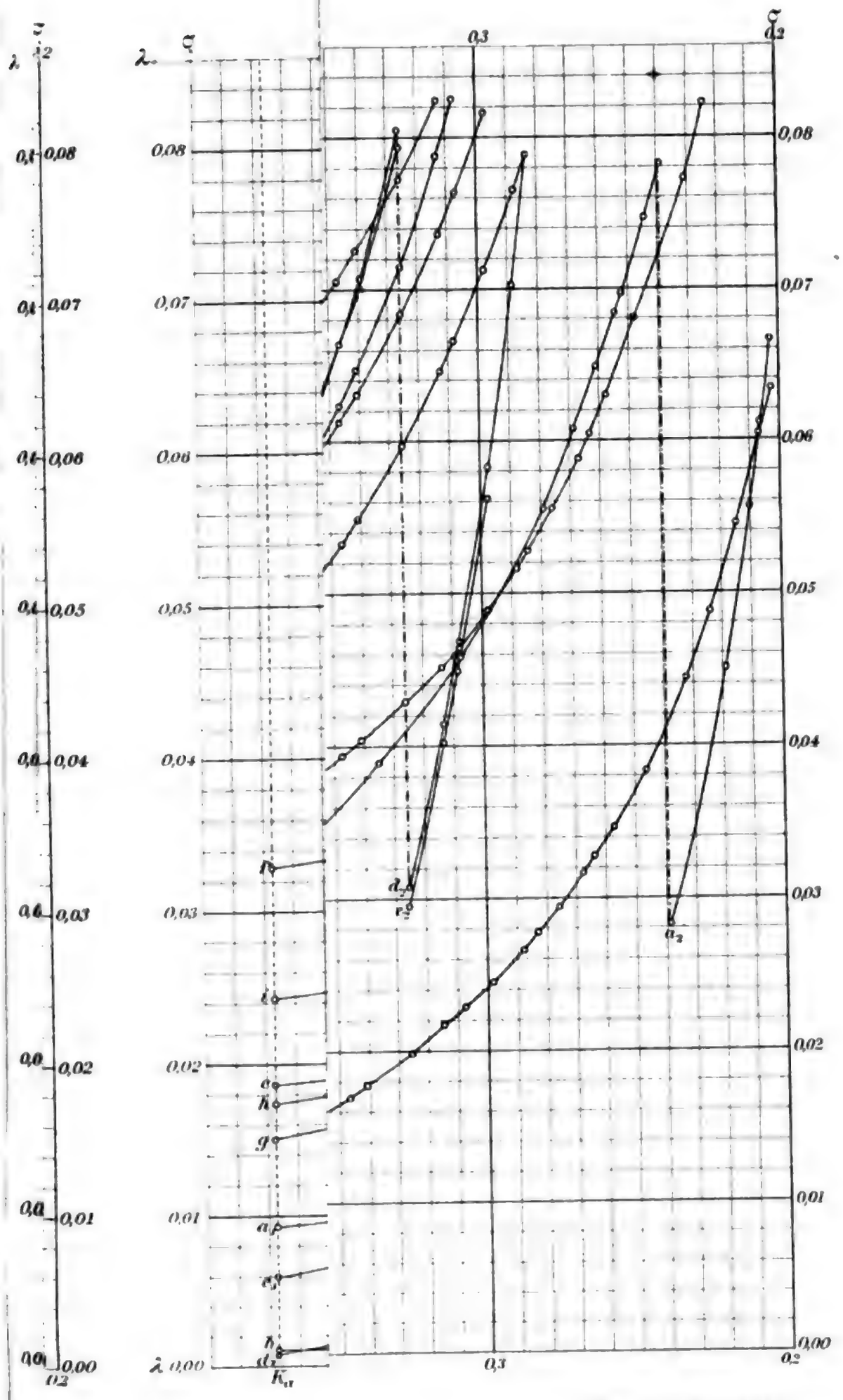
Fig 18 Hydrogen Emission Spectrum

Fig 19 Hydrogen Absorption Spectrum

Fig 20 Hydrogen Absorption Spectrum

Fig 21 Hydrogen Absorption Spectrum

Digitized by Google



Simon.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Taf. VIII.

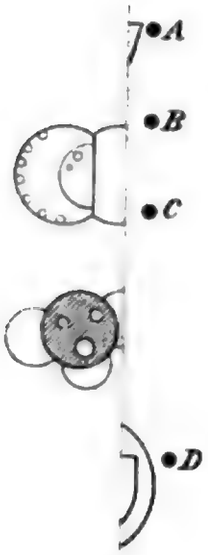


Fig. 1.

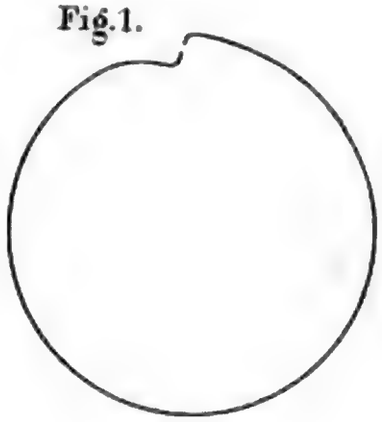


Fig. 11.

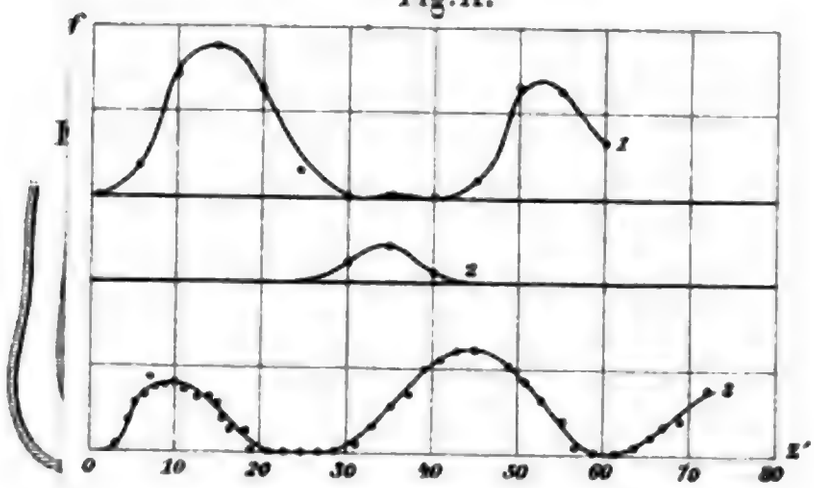


Fig. 13.

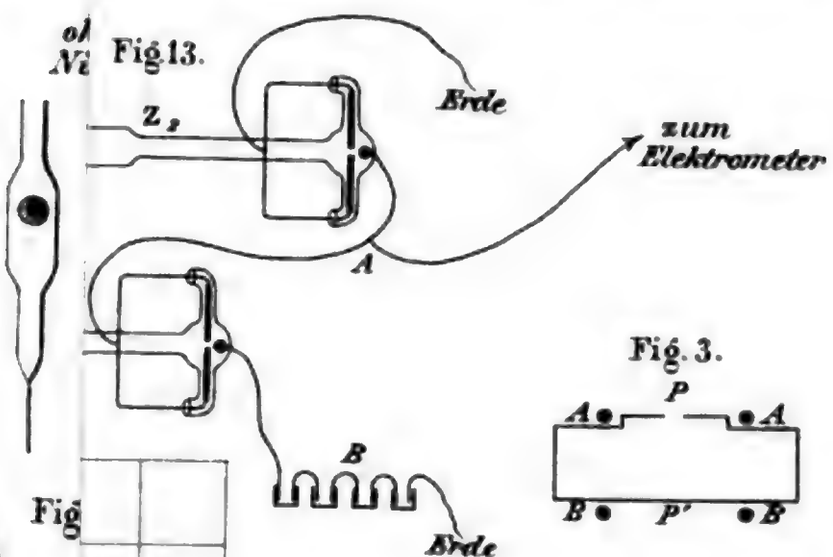
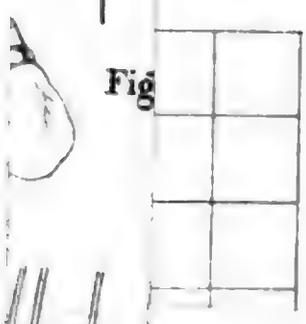


Fig. 3.



Digitized by Google

Digitized by Go

Digitized by Google

Fig. 8.

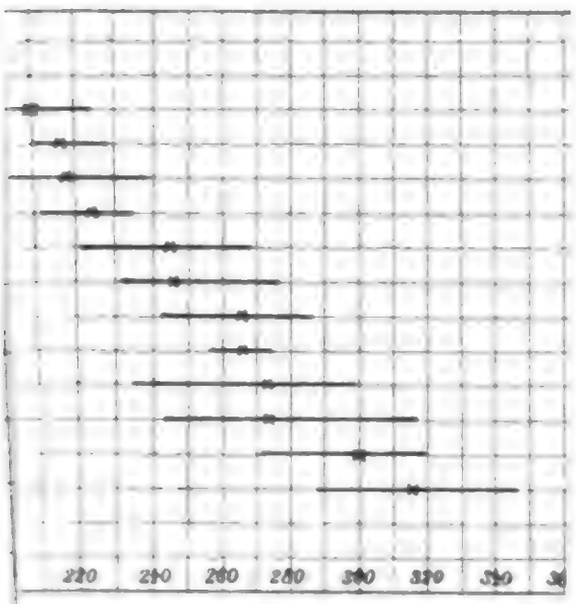


Fig. 9.

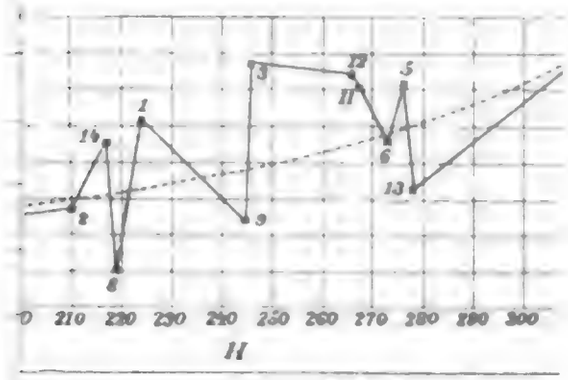
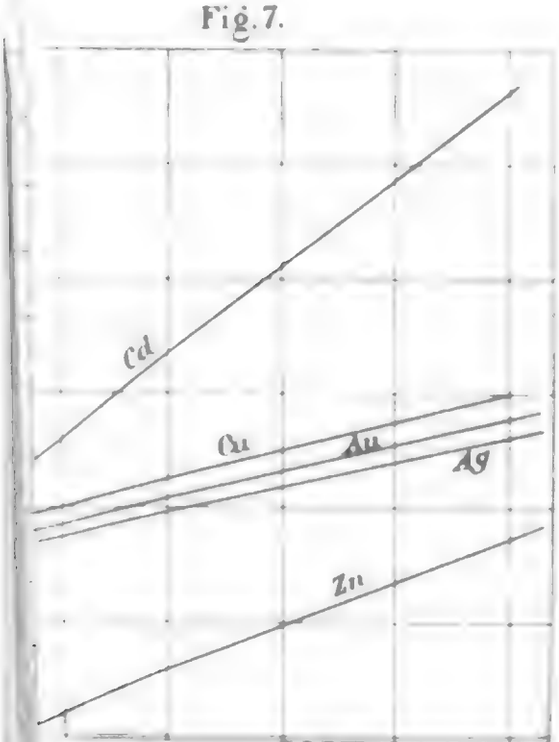


Fig. 7.



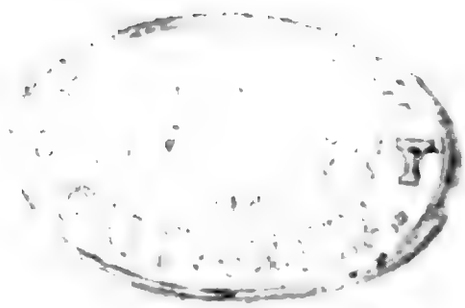


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

RETURN PHYSICS LIBRARY
TO 351 LeConte Hall
LOAN PERIOD 1 2 3
22 - 3 HR
4 5 6
RESERVE
2 DAY LOAN PERIOD
RENEWABLE BY TELEPHONE
DUE AS STAMPED BELOW
FORM NO. 33S35A
UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
BERKELEY, CA 94720
442-3722